

工程塑料手册

● 石安富 龚云表 主编

上海科学技术出版社

主 编
副主编
编 委

石安富 龚云表
钟佩琴 施耀忠
(以姓氏笔划为序)

王 燕 邢宇萍
忻高明 陈荫坚
张永德 费祯田
钱振华 陶建英
傅 强 程经才

许荷贞 杨学相
陈碧莲 项志度
贾丹宁 唐公哲
黄志方 董晨洁

前 言

作为高分子合成材料的塑料、橡胶和纤维,是 20 世纪崛起并得到迅速发展的三大合成材料,其中,又以塑料的发展速度为最快。1997 年世界塑料产量已达到 1.35 亿 t,其体积相当于 10 亿 t 钢铁。而 2000 年世界塑料产量已超过 1.5 亿 t。塑料已与钢铁、木材和水泥构成了现代工业的四大基础材料,成为整个国民经济发展不可缺少的重要材料。

工程塑料是塑料的一个重要组成部分,其产量虽然不大(1997 年产量近 400 万 t,约占塑料总产量的 2.9%),但由于它具有一系列优异的性能和很高的使用价值,因而发展速度高于通用塑料。20 世纪 90 年代以来,年均增长率达到 10%以上,预计今后几年内仍将以年均 7%~10%的增长速度发展。

工程塑料作为重要的结构材料,能在较宽的温度范围内承受机械应力和在较苛刻的物理化学环境中使用,因而倍受重视。无论是在机械、汽车、电子电器、化工、建筑、包装等传统工业领域,还是在宇航、生物工程、信息技术、微电子、原子能、生命科学等高新技术领域,工程塑料都得到了愈来愈广泛的应用。在促进科学技术进步,加快国民经济发展,改善人类生存环境和提高生活质量等诸多方面起着愈来愈大的作用。

目前,工程塑料正朝着高性能化、高功能化、多用途和低成本方向发展。工程塑料系聚合物合金和以工程塑料为基体的复合材料正是适应了这种需要而在近年来获得了高速发展。

随着国民经济的发展,各行各业对工程塑料的需求增长很快。1998 年中国五大通用工程塑料(聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、改性聚苯醚和聚对苯二甲酸丁二醇酯)的消费量已近 20 万 t。中国目前工程塑料的产量较低,大部分需要进口,这对中国工程塑料的开发和生产提出了严峻的挑战。加速工程塑料的发展,是从事工程塑料研制、生产、成型加工等人员所面临的重要任务。正是基于这种考虑,我们参照国内外有关资料并结合自己的工作实践,编写了这本手册,以期能对中国工程塑料的发展作些微薄的贡献。

全书共分三篇,即第一篇总论,第二篇通用工程塑料和第三篇特种工程塑料。第一篇就工程塑料的发展简史、技术开发动向、性能特点及测试方法、成型加工和应用领域等予以介绍;第二篇介绍 ABS 类树脂、聚酰胺、聚碳酸酯类树脂、聚甲醛和改性聚甲醛、聚苯醚和改性聚苯醚、热塑性聚酯,以及超高分子量聚乙烯等通用工程塑料品种;第三篇介绍聚砜类树脂、聚酰亚胺、聚苯硫醚和改性聚苯硫醚、聚芳酯和改性聚芳酯、聚苯酯和改性聚苯酯、聚芳醚酮、液晶聚合物以及氟塑料等特种工程塑料品种。全书插图 900 余幅,其中有 100 余幅为工程塑料应用的实物照片。

本书的编写力求做到内容全面完整,资料新颖翔实,编排科学合理,但工程塑料涉及学科众多,知识领域广泛,面貌日新月异;加之我们水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请广大读者不吝赐教,以便再版时改正。

编 者
2001 年 5 月

目 录

前言	1
----	---

第一篇 总 论

第一章 概述	3	一、拉伸	53
第一节 分类	3	二、压缩	55
第二节 发展简史	4	三、弯曲	58
第三节 技术开发动向	7	四、冲击	60
一、开发新品种	7	五、硬度	68
二、更新传统工艺	9	六、剪切	76
三、开发专用产品	10	七、蠕变	79
四、工程塑料改性的合金化	10	八、疲劳	83
五、复合材料及其新进展	15	九、摩擦和磨损	85
六、成型技术的新发展	21	第五节 热性能测试	88
七、增强环境保护意识	26	一、线膨胀系数	88
第二章 工程塑料的性能及测试	29	二、热导率	89
第一节 性能特点及主要性能	29	三、维卡软化点	92
一、性能特点	29	四、热变形温度	94
二、主要性能	30	五、玻璃化温度	96
第二节 影响性能测试的因素	33	六、尺寸稳定性	97
一、试样	33	第六节 燃烧性能测试	98
二、状态调节	34	一、水平燃烧法	99
第三节 物理性能测试	36	二、垂直燃烧法	100
一、密度	36	三、点着温度测定法	102
二、表观密度	38	四、炽热棒法	103
三、吸水性	40	五、氧指数法	105
四、透气性	42	六、烟密度法	109
五、透水蒸气性	45	七、闪点和自燃点	113
六、透光性	47	第七节 电性能测试	115
七、折射率	49	一、绝缘电阻和电阻率	115
八、黄色指数	50	二、介电常数和介质损耗角正切	119
九、白度	52	三、介电强度	123
第四节 力学性能测试	53	四、耐电弧性	127

第八节 流动性能测试	130	一、发泡成型设备	251
一、熔点	130	二、发泡成型工艺	255
二、熔体流动速率	134	第八节 热成型	256
第九节 老化性能试验方法	137	一、热成型设备	256
一、自然气候暴露试验方法	137	二、热成型工艺	259
二、人工气候老化试验方法	140	第九节 机械加工	262
三、热空气暴露试验方法	143	一、车削	262
四、湿热老化试验方法	145	二、铣削	267
第三章 工程塑料成型加工	149	三、钻削	269
第一节 成型加工原理	149	四、锯割	273
一、工程塑料的成型加工性	150	五、冲切	276
二、工程塑料熔体的流变性	152	第四章 工程塑料的应用	279
三、工程塑料在成型加工过程中性质 的变化	157	第一节 在汽车上的应用	279
第二节 工程塑料成型物料的组成和配制	164	一、汽车塑料化	279
一、工程塑料成型物料的组成	164	二、主要车用工程塑料部件	281
二、各类助剂的主要品种	167	三、国内汽车用工程塑料现状	287
三、工程塑料成型物料的配制	181	第二节 在机械上的应用	288
第三节 工程塑料制品的结构设计	184	一、在机械零件上的应用	288
一、工程塑料制品的设计程序	184	二、在机械结构件上的应用	300
二、工程塑料制品选材	185	第三节 在电子电器上的应用	303
三、工程塑料制品的受力分析和强度 设计	193	一、在电子电器绝缘上的应用	303
四、工程塑料制品结构设计的工艺要求	197	二、在电器设备结构件上的应用	310
第四节 注射成型	208	第四节 在家用电器上的应用	316
一、注射成型设备	208	一、家用电器的分类	316
二、注射成型工艺	219	二、家用电器用工程塑料件的设计	317
三、注射成型工艺的影响因素	223	三、家用电器用工程塑料的选材	318
四、特种注射成型	227	四、家用电器用工程塑料件常用成型 方法	320
第五节 挤出成型	230	五、家用电器用工程塑料的品种	321
一、挤出成型设备	230	第五节 在化工上的应用	327
二、挤出成型工艺	239	一、工程塑料的耐腐蚀性	327
三、挤出成型工艺的影响因素	244	二、在化工设备上的应用	331
第六节 模压烧结成型	245	三、在化工管路系统的应用	333
一、成型设备	246	第六节 在飞机和宇航上的应用	337
二、成型工艺	249	一、在飞机上的应用	337
第七节 发泡成型	251	二、在宇航上的应用	341
		第七节 在包装上的应用	342
		一、塑料包装材料的分类	342
		二、包装用工程塑料薄膜	343

三、工程塑料中空容器·····	348
四、其它工程塑料包装材料·····	354
第八节 在医疗卫生上的应用·····	355
一、在人工脏器上的应用·····	356
二、作为组织修复材料的应用·····	359
三、在医疗器械上的应用·····	361

第九节 工程塑料在其它方面的应用···	362
一、建筑·····	362
二、办公自动化机器·····	365
三、船舶·····	366
四、铁路·····	371
五、分离膜·····	374

第二篇 通用工程塑料

第一章 ABS 类树脂····· 381

第一节 ABS 树脂·····	381
第二节 改性 ABS 树脂·····	395
一、增强 ABS·····	396
二、阻燃 ABS·····	397
三、透明 ABS·····	399
四、ASA 树脂·····	401
五、ACS 树脂·····	404
六、MBS 树脂·····	406
第三节 ABS 合金·····	408
一、ABS/PVC 合金·····	409
二、ABS/TPU 合金·····	411
三、ABS/PMMA 合金·····	412
第四节 ABS 类树脂的分析方法·····	413
一、ABS 类树脂的红外吸收光谱·····	413
二、ABS 树脂中残留丙烯腈单体含量的测定(气相色谱法)·····	414
三、ABS 树脂中残留苯乙烯单体含量的测定(气相色谱法)·····	416

第二章 聚酰胺····· 420

第一节 尼龙 6·····	420
第二节 尼龙 66·····	434
第三节 尼龙 11·····	445
第四节 尼龙 12·····	451
第五节 尼龙 46·····	460
第六节 尼龙 610·····	465
第七节 尼龙 612·····	470
第八节 尼龙 1010·····	472
第九节 改性和新型聚酰胺·····	476
一、玻璃纤维增强尼龙·····	476

二、超韧尼龙·····	481
三、透明尼龙·····	483
四、阻燃尼龙·····	485
五、单体浇铸尼龙·····	487
六、反应注射成型尼龙·····	489
第十节 聚酰胺合金·····	491
一、PA/PO 合金·····	492
二、PA/ABS 合金·····	493
三、PA/PPS 合金·····	493
四、PA/PC 合金·····	494
五、PA/PAR 合金·····	495
六、PA/PTFE 合金·····	495

第十一节 聚酰胺树脂的分析方法····· 496

一、聚酰胺树脂主要品种的红外吸收光谱·····	496
二、聚酰胺熔点的测定方法(毛细管加热室法)·····	497
三、聚酰胺粘数的测定·····	498
四、聚酰胺含水量的测定·····	501
五、聚酰胺灰分的测定·····	504
六、聚酰胺均聚物中沸腾甲醇可提取物的测定·····	506
七、聚酰胺游离单体和低分子量聚合物的测定·····	508
八、聚酰胺端基的测定·····	510

第三章 聚碳酸酯类树脂····· 512

第一节 聚碳酸酯(双酚 A 型)·····	512
第二节 改性和新型聚碳酸酯·····	532
一、玻璃纤维增强聚碳酸酯·····	533
二、卤代双酚 A 聚碳酸酯·····	537

三、聚酯-碳酸酯	539	六、PPO /PPS 合金	615
四、硫代碳酸酯-碳酸酯共聚物	540	七、PPO /PTFE 合金	616
五、有机硅嵌段共聚碳酸酯	541	第四节 聚苯醚树脂的分析方法	616
第三节 聚碳酸酯合金	541	一、聚苯醚树脂的红外吸收光谱	616
一、PC /ABS 合金	542	二、聚苯醚树脂粘度的测定	617
二、PC /PBT 合金	545	三、聚苯醚树脂中铜含量的测定	618
三、PC /PET 合金	546	四、聚苯醚树脂中 3, 3', 5, 5'-四甲基 二苯醌的测定	619
四、PC /PE 合金	547	五、聚苯醚树脂中灰分的测定	620
五、PC /POM 合金	548	第六章 热塑性聚酯	622
六、PC /PTFE 合金	548	第一节 聚对苯二甲酸丁二醇酯	622
七、PC /PMMA 合金	549	第二节 聚对苯二甲酸乙二醇酯	641
第四节 聚碳酸酯树脂的分析方法	550	第三节 聚萘二甲酸乙二醇酯	657
一、聚碳酸酯树脂的红外吸收光谱 ...	550	第四节 其它改性热塑性聚酯	660
二、聚碳酸酯树脂相对分子质量的测定	550	一、低翘曲 PBT	661
三、聚碳酸酯树脂热降解率的测定 ...	552	二、改进结晶性 PET	661
四、聚碳酸酯树脂溶液色差测定	552	三、低翘曲 PET	662
第四章 聚甲醛和改性聚甲醛	554	四、阻燃 PBT	663
第一节 聚甲醛	554	第五节 热塑性聚酯合金	663
第二节 改性聚甲醛	576	一、PBT /PET 合金	664
一、增强聚甲醛	576	二、PBT 乙烯共聚物合金	666
二、含油聚甲醛	578	三、PBT /ABS 合金	666
三、电镀聚甲醛	579	四、PBT /PS 合金	668
四、防静电聚甲醛	580	五、PBT 弹性体合金	668
五、聚甲醛合金	581	六、PBT /ASA 合金	669
第三节 聚甲醛树脂的分析方法	584	第六节 热塑性聚酯的分析方法	669
一、聚甲醛树脂的红外吸收光谱	584	一、热塑性聚酯的红外吸收光谱	669
二、聚甲醛树脂熔点测试方法 (DSC 法)	584	二、聚对苯二甲酸烷撑二酯稀溶液粘 数的测定	670
三、聚甲醛树脂稀溶液粘度的测定 ...	585	三、聚对苯二甲酸烷撑二酯粒料含水 量的测定	673
第五章 聚苯醚和改性聚苯醚	588	第七章 超高分子量聚乙烯及其改性 品种	676
第一节 聚苯醚	588	第一节 超高分子量聚乙烯	676
第二节 改性聚苯醚 Noryl	595	一、发展简史	676
第三节 其它改性聚苯醚	606	二、生产方法	676
一、Xyron	607	三、性能	678
二、Prevex	610	四、成型加工	684
三、PPO /PA 合金	611	五、应用领域	690
四、PPO /ABS 合金	613		
五、PPO /PBT 合金	614		

六、主要生产厂家及商品名称	694
第二节 改性超高分子量聚乙烯	695
一、填料改性超高分子量聚乙烯	695
二、UHMWPE LCP 合金	697
第三节 超高分子量聚乙烯的分析方法	698
一、超高分子量聚乙烯的红外吸收	

光谱	698
二、超高分子量聚乙烯树脂稀溶液粘度 的测定	698
三、超高分子量聚乙烯耐环境应力开裂 试验方法	700

第三篇 特种工程塑料

第一章 聚砒类树脂	705
第一节 双酚 A 型聚砒	705
第二节 聚芳砒	715
第三节 聚醚砒	719
第四节 改性聚砒类树脂	728
一、玻璃纤维增强聚砒	728
二、阻燃聚砒	730
三、玻璃纤维增强聚醚砒	730
四、聚醚砒复合材料	732
五、聚砒类树脂合金	733
第五节 聚砒类树脂分析方法	737
一、聚砒类树脂的红外吸收光谱	737
二、聚砒分子量的测定	738
三、聚砒端羟基测定	739
第二章 聚酰亚胺	740
第一节 概述	740
一、发展简史	740
二、分类方法	741
第二节 均苯型聚酰亚胺	745
第三节 可溶性聚酰亚胺	756
一、单醚酞型聚酰亚胺	757
二、双醚酞型聚酰亚胺	761
三、酮酞型聚酰亚胺	762
第四节 交联聚酰亚胺	765
一、双马来酞亚胺	766
二、NA 封端聚酰亚胺	768
三、乙炔封端聚酰亚胺	771
第五节 改性聚酰亚胺	773
一、聚酰胺酞亚胺	773
二、聚醚酞亚胺	781

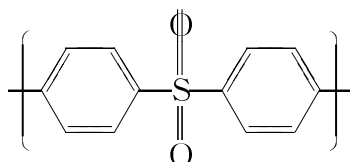
三、聚酯酞亚胺	788
第六节 聚酰亚胺的分析方法	791
一、聚酰亚胺的红外吸收光谱	791
二、YS-20T 可溶性聚酰亚胺模塑粉比 浓对数粘度的测定	792
第三章 聚苯硫醚和改性聚苯硫醚	794
第一节 聚苯硫醚及其增强改性	794
第二节 其它改性聚苯硫醚	816
一、结构改性 PPS	817
二、PPS 合金	820
三、高分子量 PPS	823
第四章 聚芳酯和改性聚芳酯	828
第一节 聚芳酯	828
第二节 改性聚芳酯	842
一、耐化学药品聚芳酯	842
二、玻璃纤维增强聚芳酯	843
三、高反射遮光聚芳酯	845
四、高屏蔽聚芳酯	845
五、聚芳酯合金	846
第五章 聚苯酯和改性聚苯酯	851
第一节 聚苯酯	851
第二节 改性聚苯酯	859
一、玻璃纤维增强聚苯酯	859
二、高润滑聚苯酯	861
三、聚苯酯 PPS 合金	864
四、聚苯酯 聚全氟乙丙烯合金	865
第三节 应用领域	865
一、电子电器	865
二、机械	866
三、其它	867

第六章 聚芳醚酮	868	聚物	935
第一节 概述	868	第三节 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	937
一、主要品种	868	第四节 乙烯-四氟乙烯共聚物	941
二、发展简史	869	第五节 聚三氟氯乙烯	945
第二节 聚醚醚酮	869	第六节 乙烯-三氟氯乙烯共聚物	951
第三节 其它聚芳醚酮	881	第七节 聚偏氟乙烯	953
一、聚醚酮	881	第八节 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物	958
二、聚醚酮酮	882	第九节 聚氟乙烯	961
三、聚醚醚酮酮	884	第十节 改性氟塑料	964
四、聚醚酮醚酮酮	885	一、填充聚四氟乙烯	964
第七章 液晶聚合物	890	二、氟塑料合金	968
第一节 概述	890	第十一节 氟塑料的分析方法	972
一、液晶聚合物发展简史	890	一、氟树脂主要品种的红外吸收光谱	972
二、液晶聚合物分类	891	二、聚四氟乙烯树脂粒度的测定	974
三、液晶聚合物特性	892	三、聚四氟乙烯树脂表观密度的测定	977
第二节 溶致液晶聚合物 Kevlar	893	四、氟树脂热质量损失的测定	979
第三节 热致液晶聚合物 Xydar	895	五、聚三氟氯乙烯树脂失强温度的测定	980
第四节 热致液晶聚合物 Vectra	902	六、聚三氟氯乙烯树脂热稳定性的测定	981
第五节 改性和新型液晶聚合物	911	七、聚全氟乙丙烯树脂挥发分的测定	982
一、新型液晶聚合物	911		
二、液晶聚合物合金	912		
第八章 氟塑料	917		
第一节 聚四氟乙烯	917		
第二节 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共			
主要参考文献	984		
附录	986		
一、塑料及树脂缩写代号 (GB/T 1844.1~1844.3—1995)	986		
二、合成树脂与塑料常用法定计量单位及与其它单位的换算关系	1016		

第三篇 特种工程塑料

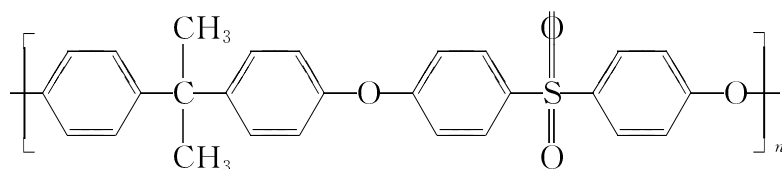
第一章 聚砒类树脂

聚砒类树脂是一类在主链上含有砒基和芳核

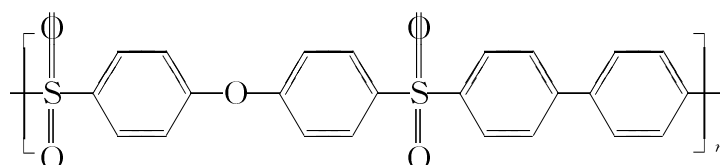


的高分子化合物。它主要有以下三种类型：

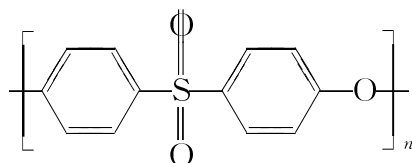
1) 双酚 A 型聚砒, 结构式为



2) 聚芳砒, 结构式为



3) 聚醚砒, 结构式为

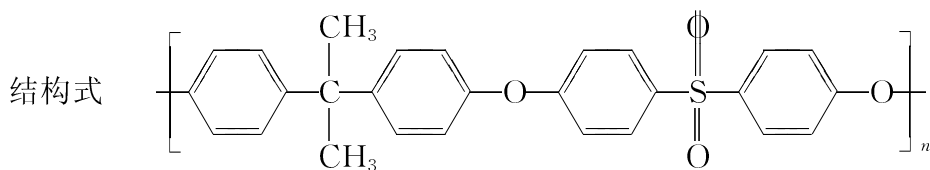


从聚砒类树脂的结构可以看出, 砒基的两边都有苯环形成共轭体系。由于硫原子处于最高氧化态, 加之砒基两边的高度共轭, 所以这类树脂具有优良的抗氧化性、热稳定性和高温熔融稳定性。此外, 它们还具有优良的机械性能、电性能、透明性及食品卫生性。自 20 世纪 60 年代问世以来, 聚砒类树脂的应用领域不断扩大。

第一节 双酚 A 型聚砒

中文名称 双酚 A 型聚砒 (简称聚砒)

英文名称 polysulfone, 缩写代号 PSF



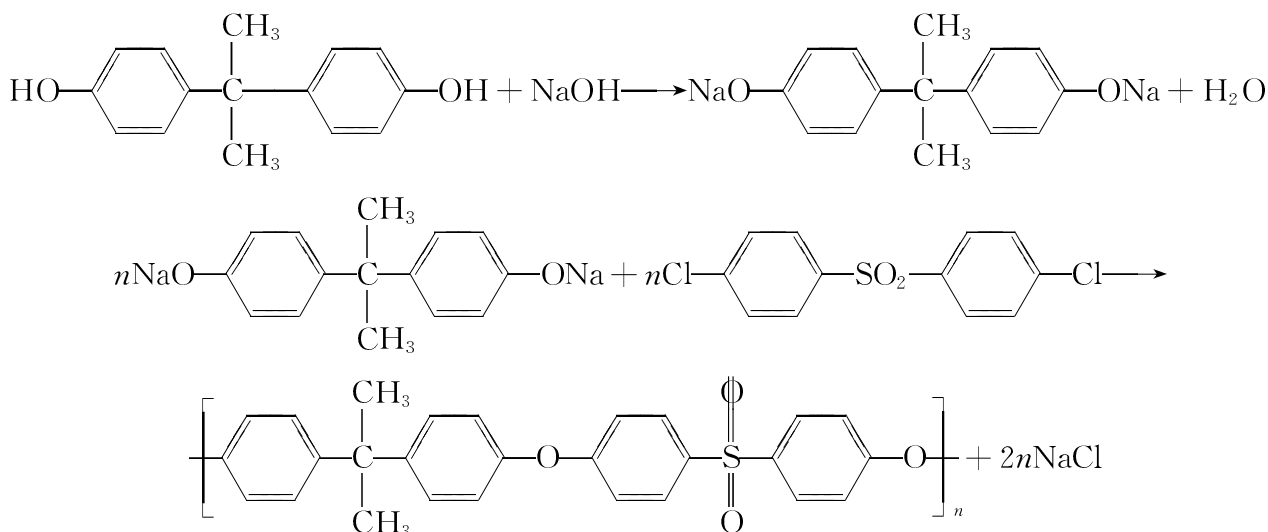
(一) 发展简史

聚砜最早于 1965 年由美国的 Union Carbide 公司研制成功,同年建成年产 4 500t 规模的生产装置,商品名称 Udel。1986 年,美国 Union Carbide 公司把生产和销售聚砜的所有权卖给了美国的 Amoco 公司。Amoco 公司现已成为生产聚砜树脂的最大厂家。1995 年世界聚砜的消费量为 14kt,2000 年可达 30kt。

国内上海市合成树脂研究所、天津合成材料研究所自 1967 年起分别进行了聚砜的研制工作,获得成功。上海曙光化工厂、上海天山塑料厂、天津合成材料厂、大连第一塑料厂、广州东风化工厂等单位进行了生产。但规模较小,均为百吨级。

(二) 生产方法

先由双酚 A 和氢氧化钠在二甲基亚砜溶剂中反应生成双酚 A 钠盐,然后双酚 A 钠盐再与 4,4'-二氯二苯砜进行缩聚反应,生成聚砜。反应式如下:



生产工艺流程如图 3-1-1 所示。先将双酚 A、二甲基亚砜、甲苯加入成盐反应釜中,在

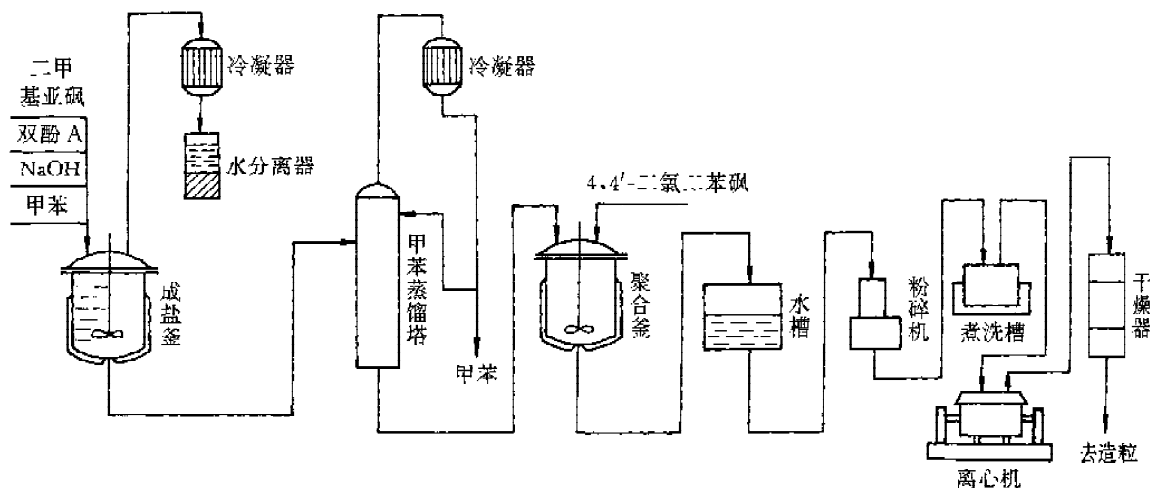


图 3-1-1 聚砜生产工艺流程

氮气保护下加入氢氧化钠溶液,用蒸汽加热。当水分离器中有甲苯和水的混合液流入,釜内温度升至 105℃ 进行回流时,停止通氮气。加大蒸汽压力,利用甲苯循环带出水分,反应温度不断上升,最后反应温度维持在 150℃,将水除尽。成盐反应结束后蒸出甲苯。降温后将物料转至聚合釜中,在氮气保护下加入 4, 4'-二氯二苯砜,然后开动搅拌,升温,在 150~160℃ 下进行缩聚反应,反应 3h 左右结束(通过粘度来控制)。反应结束后用氮气将物料乘热压至水槽内,得白色条状聚合物。然后经粉碎、用热水煮洗、离心分离、干燥、造粒后得成品。

(三) 性能

聚砜的分子结构可看成是三种不同基团连接着亚苯基(苯撑)的线型聚合物,是通过亚

异丙基 ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、醚键 (---O---)、砜基 ($\begin{array}{c} \oplus \\ || \\ \text{---S---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$) 把主链上的苯撑连接起来的高分子化合物。

其中,醚基和亚异丙基使聚合物具有一定的柔韧性和熔融加工性,二苯撑砜基使聚合物具有优良的耐热性和抗氧化性,而难以活动的苯基和砜基使聚合物主链有一定的刚性,所以聚砜材料有较高的强度和刚性。

1. 物理机械性能

聚砜树脂透明而微带琥珀色。表 3-1-1 示出了 Udel 聚砜树脂的物理机械性能。

表 3-1-1 Udel 聚砜树脂的物理机械性能

项 目	数 值	项 目	数 值
密度, g/cm ³	1.24	弯曲强度, MPa	106
折射率 (n_D^{22})	1.633	弯曲弹性模量, GPa	2.69
模后收缩, mm	0.007	压缩强度, MPa	276
吸水率(质量), %		泊松比(6%应变时)	0.37
24h, 22℃	0.30	悬臂梁冲击强度, J/m	
平衡, 22℃	0.62	缺口, 6.35mm, 22℃	64
平衡, 100℃	0.85	缺口, 3.18mm, 22℃	69
拉伸强度, MPa	70.3	缺口, 3.18mm, -4.4℃	64
拉伸弹性模量, GPa	2.48	无缺口, 3.18mm	>3 200
断裂伸长率, %	50~100	洛氏硬度	M69, R120

聚砜在高温下仍能在很大程度上保持其在室温下所具有的机械性能和硬度,这是一般工程塑料所不及的。如聚砜的拉伸弹性模量在 100℃ 时为 2.46GPa,而在 190℃ 时仍能保持 1.4GPa 这样高的数值。它的拉伸强度在 150℃ 下也能保持很高的数值,而聚甲醛、尼龙 66 等在相同温度下已失去使用价值。图 3-1-2 示出了聚砜弯曲弹性模量与温度的关系。从图中可知,其弯曲模量只有在高于 150℃ 以后才有明显的下降。聚砜的应力-应变曲线如图 3-1-3 所示。表 3-1-2 列举了聚砜和其它几种工程塑料蠕变性能的比较,从表中可知,聚砜的蠕变性能明显优于聚碳酸酯、聚甲醛和耐热 ABS。

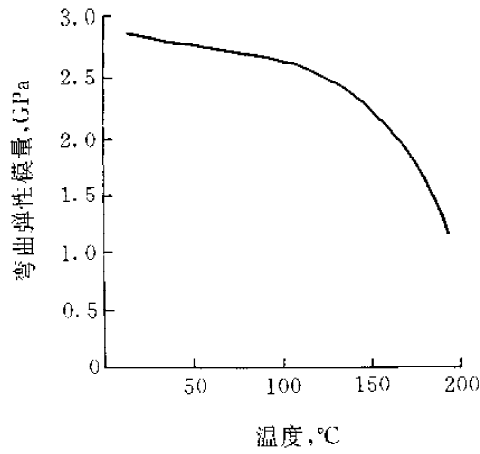


图 3-1-2 聚砒弯曲弹性模量与温度的关系

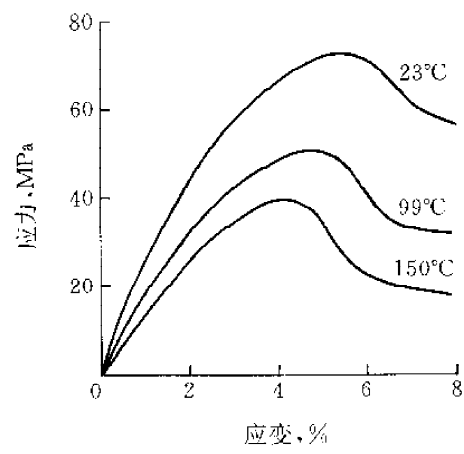


图 3-1-3 聚砒在不同温度下的应力-应变曲线

表 3-1-2 聚砒与其它几种工程塑料蠕变性能比较

名 称	温度,℃	载荷,MPa	时间,h	总形变, %
聚 砒	150	6.9	6 000	1.5
聚 砒	100	25.6	6 000	<1.5
聚 砒	100	25.6	1 000	1.3
聚 砒	23	25.6	1 000	<1.0
聚碳酸酯	23	25.6	1 000	2.0
耐热 ABS	23	25.6	1 000	>2.0
聚 甲 醛	23	25.6	1 000	2.3

2. 热性能

聚砒能在-100~150℃内长期使用，它的玻璃化温度为 190℃，在 1.82MPa 负荷下的热变形温度为 175℃，是耐热性优良的非结晶性工程塑料。聚砒的低温性能优异，在-100℃仍能保持韧性。这是许多其它工程塑料无法比拟的。

聚砒在高温下的耐热老化性极好，如图 3-1-4 所示，经过 150℃下 2 年的热老化，聚砒的拉伸屈服强度和热变形温度反而有所提高；冲击强度仍能保持 55%。

聚砒树脂具有优良的热稳定性和耐氧老化性。图 3-1-5 示出了聚砒在氩气中的热失重曲线，图 3-1-6 为聚砒在空气和真空中的热失重曲线。

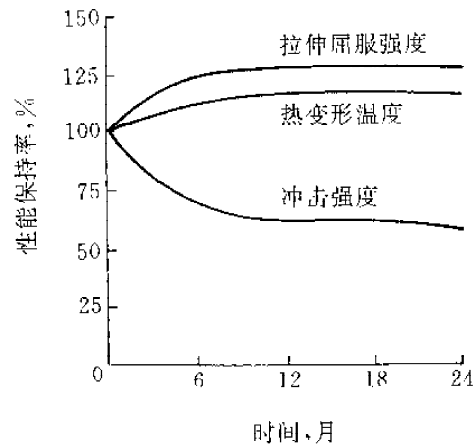


图 3-1-4 150℃热老化对聚砒性能的影响
(室温下测定,样品厚度 3.2mm)

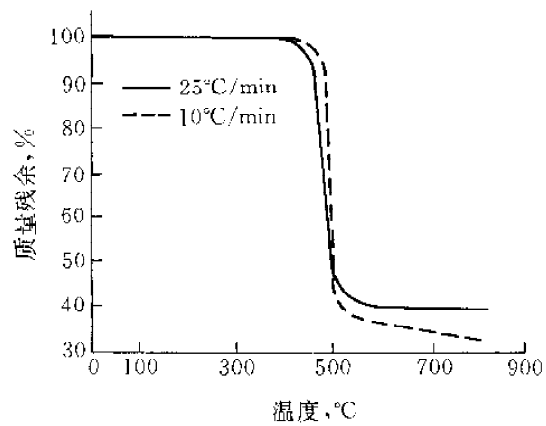


图 3-1-5 聚砒在氩气中的热失重曲线

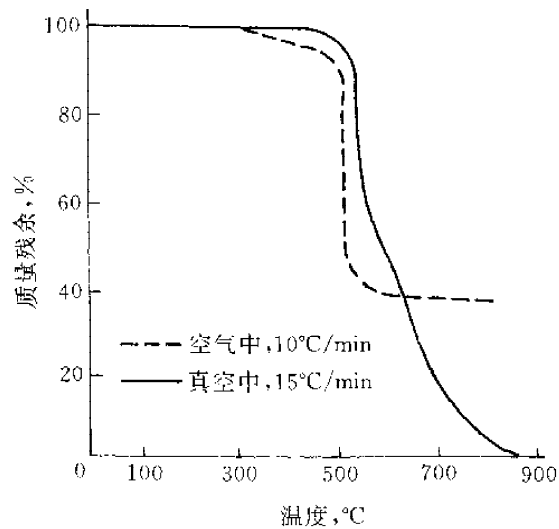


图 3-1-6 聚砒在空气和真空中的热失重曲线

在热湿条件下,聚砒也有良好的尺寸稳定性 (表 3-1-3)。因此,在热水或水蒸气环境中可以放心地使用。

表 3-1-3 聚砒在热湿条件下的尺寸变化

条 件	质量变化, %	尺寸变化, %
22℃, 50%相对湿度, 28d	+0.23	<0.1
22℃, 水中 28d	+0.62	<0.1
100℃, 水中 7d	+0.85	+0.1
150℃空气中和 60℃水中各 4h 为一周期, 经 10 周期后, 再经 150℃空气中 25h	-0.03	-0.1
150℃空气中 28d	-0.10	-0.1

表 3-1-4 列举了聚砒的热性能。

表 3-1-4 聚砒的热性能

项 目	数 值	项 目	数 值
玻璃化温度, °C	190	热导率, W/(m·°C)	0.26
热变形温度, °C		维卡软化点, °C	188
1.82MPa	175	最高使用温度, °C	150~175
0.45MPa	181	长期 (←年以上) 使用温度, °C	-100~150
脆化温度, °C	-101	马丁耐热温度, °C	156
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	5.6		

3. 电性能

聚砒在宽广的温度和频率范围内具有优良的电性能,即使在水中或 190℃ 高温下,仍能保持良好的介电性能,这一点与其它工程塑料相比,显示了较大的优越性,如聚碳酸酯的介电性能只能保持到 135~150℃,聚苯醚也仅保持到 182℃。表 3-1-5 列举了聚砒的电性能。图 3-1-7 和图 3-1-8 分别示出了聚砒的介电常数和介质损耗角正切与频率的关系。

表 3-1-5 聚砒的电性能

项 目	22℃, 50%RH	50℃, 浸入水中 48h 后	177℃
介电常数			
60Hz	3.15	3.31	3.11
10 ³ Hz	3.14	3.29	3.09
10 ⁶ Hz	3.10	3.23	3.07
10 ⁹ Hz	3.00		3.00
介质损耗角正切			
60Hz	0.001 1	0.000 8	0.003 9
10 ³ Hz	0.001 3	0.001 2	0.001 4
10 ⁶ Hz	0.003 0	0.007 3	0.001 2
10 ⁹ Hz	0.004 0		0.000 8
表面电阻率,Ω	3×10 ¹⁶		
体积电阻率,Ω·cm	5×10 ¹⁶		
耐电弧性,s			
钨电极	60		
不锈钢电极	22		
介电强度 (短时),kV/mm			
厚 3.302mm	17	15 (22℃水中)	
厚 0.254mm	87		
厚 0.025mm	295		

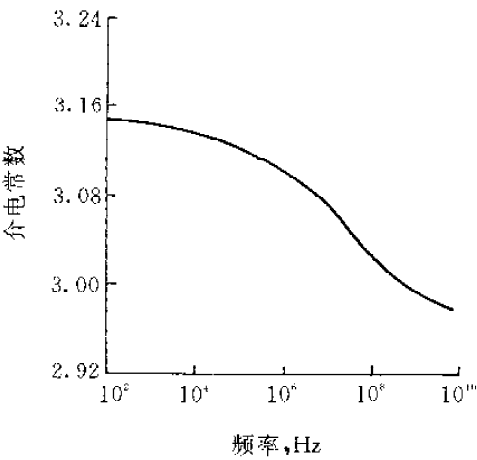


图 3-1-7 聚砒介电常数与频率的关系(23℃)

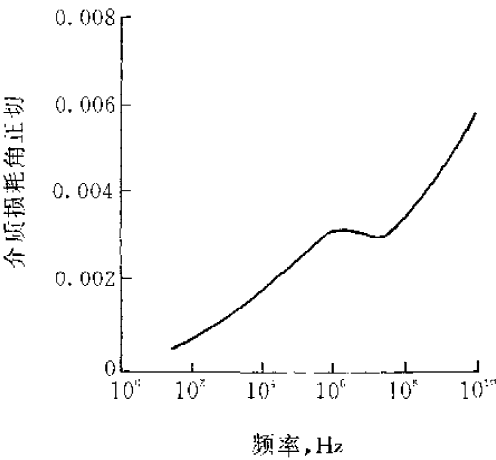


图 3-1-8 聚砒介质损耗角正切与频率的关系(23℃)

4. 耐化学药品性

聚砒化学稳定性较好,除氧化性酸 (如浓硫酸、浓硝酸等)和某些极性有机溶剂 (如卤代烃、酮类、芳香烃等)外,对其它试剂都表现出较高的稳定性。表 3-1-6 示出了聚砒的耐化学药品性。

表 3-1-6 聚砒的耐化学药品性

名 称	浸渍 76h 质量变化, %	浸渍 173h 质量变化, %
浓硝酸	+3.64	+6.51
50%硝酸	+0.66	+0.84
浓硫酸	-54.6	溶解

(续表)

名 称	浸渍 76h 质量变化, %	浸渍 173h 质量变化, %
50%硫酸	+0.11	+0.10
浓盐酸	+0.75	+0.99
50%盐酸	+0.42	+0.66
冰醋酸	+0.52	+1.04
0.5%氢氧化钠	+0.17	+0.19
合成洗涤剂	+0.73	+0.81
苯	大部分溶解	完全溶解
丙酮	部分溶解或溶胀	溶解
氯化烃	溶解	溶解
煤油	+0.11	+0.16
汽油	+0.22	+0.34
真空泵油	+0.26	+0.26

聚砜不发生水解,但在高温及载荷作用下,水能促进其应力开裂。聚砜在水中使用的极限应力见表 3-1-7 所示。

表 3-1-7 聚砜在水中的最大工作应力

水温, °C	最大工作应力, MPa	
	静载荷	间歇载荷
23	20.7	24.1
60	10.3	13.8
82	3.4	6.9
100	0	3.4

此外,聚砜还具有较好的抗紫外线照射的能力。经 $0.26 \times 10^5 \text{ C kg}$ 照射 200h 后,其外观、刚性及电性能均无变化;经 $1.3 \times 10^5 \text{ C kg}$ 的钴 60 射线照射 200h 后,外观变红,发脆,易折断,但电性能变化不大。

(四) 规格

表 3-1-8 示出了上海曙光化工厂聚砜树脂的企业标准。

表 3-1-8 聚砜树脂企业标准

项 目	S-100 (本色)		S-110、S-140、S-170、S-180 (着色)		S-210、S-215 (增强)	
	一级品	合格品	一级品	合格品	一级品	合格品
相对密度	1.21~1.27	1.21~1.27	1.19~1.36	1.19~1.36	1.40~1.62	1.40~1.62
收缩率, %	0.5~0.9	0.5~0.9			0.3~0.5	0.3~0.5
冲击强度 (无缺口), kJ/m^2	≥ 360		≥ 196		≥ 686	
弯曲强度, MPa	≥ 118	≥ 108	≥ 118	≥ 108	≥ 127	≥ 117
拉伸强度, MPa	≥ 49	≥ 49	≥ 49	≥ 49	≥ 49	≥ 49
热变形温度 (1.82MPa), °C	≥ 150	≥ 150	≥ 150	≥ 150	≥ 150	≥ 150
介电强度, MV/cm	≥ 15	≥ 15	≥ 15	≥ 15	≥ 15	≥ 15
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 1 \times 10^{16}$	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}

(五) 成型加工

1. 成型特性

聚砒可用一般热塑性塑料的方法成型加工,但成型温度较高,而且在成型前物料必须进行预干燥 (121℃, 5h),使其含水率降到 0.05% 以下。对短期操作的,应采用密闭料筒;对长期操作的,应采用能在 121℃干燥的除湿式料筒。

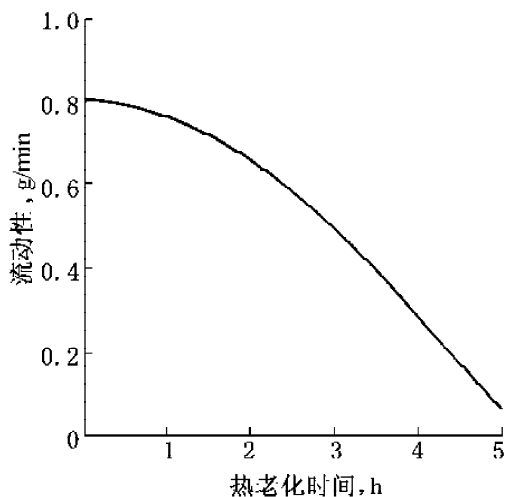


图 3-1-9 在 0.3MPa 及 372℃ 下热老化对聚砒熔融流动性的影响

聚砒的熔体粘度与剪切速率关系不大,但对温度变化十分敏感,聚砒的熔体粘度及流动性可以通过温度的调节来进行控制。这一成型特性的优点是流动时的分子定向对制品的物理性能影响很小,并能减少挤出成型和吹塑成型时的脱模膨胀,从而有利于控制吹塑型坯的尺寸及挤出制品形状的大小。在 312~426℃ 范围内,每升高 10℃,就会使聚砒的熔体粘度下降一半。

聚砒的高热变形温度及对剪切速率的迟钝性,使它的成型加工温度较高,但成型设备无须特殊的结构。

聚砒的流动特性类似于聚碳酸酯,在成型设备中保温 0.5h 甚至更长时间,对其熔融流动性并无严重的影响,可见聚砒在成型温度下的熔融稳定性十分优良。图 3-1-9 示出了在 0.3MPa 及 372℃ 下热老化对聚砒熔融流动性的影响情况。

2. 注射成型

聚砒注射成型可采用柱塞式或螺杆式注射机,其中又以螺杆式为好,其优点是加热均匀,成型周期短,在料筒中的压力损失小,可成型形状复杂的制品。

注射时,仅以硬脂酸锌擦拭模具即可。模具通常采用钢材镀铬。聚砒的成型收缩率约为 0.7%,因此在模具设计时应充分加以考虑。由于聚砒熔体的粘度较高,因此所设计的模具必须保持其最小的流动阻力,如主流道、分流道和浇口应该尽量短而粗些。聚砒对缺口敏感,故要避免尖角。较大的半径和平边能减少缺口效应而提高制品的强度。

为减少聚砒制品的残留应力,可对制品进行热处理。热处理的条件为 150℃, 5h 或 160℃, 3h。

聚砒注射成型的工艺条件见表 3-1-9 所示。

表 3-1-9 聚砒注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		注射压力,MPa	100~160
后部	320~340	保持压力,MPa	30~100
中部	350~370	螺杆背压,MPa	5~20
前部	340~360	螺杆转速,r/min	50~100
喷嘴温度,℃	320~340	成型周期,s	30~60
模具温度,℃	80~150		

3. 挤出成型

聚砒采用挤出成型法可加工成各种管、棒、板、薄片及薄膜和电线被覆等。挤出成型所

需温度一般为 $300\sim 360^{\circ}\text{C}$ ，但在成型薄膜和电线被覆时则应更高些。

聚砒挤出成型时螺杆长径比一般为 20 左右，压缩比为 $2.5\sim 3.5$ 。在挤出成型时，聚砒的线膨胀系数较小，应力松弛较快，制品定向度小，所以应使挤出头中间的空隙略大于制品的厚度。另外，聚砒的玻璃化温度较高，在挤出成型时，为避免变形和产生内应力，牵引温度应控制在 150°C 以上。表 3-1-10 列举了聚砒挤出成型的工艺条件。

表 3-1-10 聚砒挤出成型工艺条件

项 目	板 材	薄 膜	管 材
螺杆直径,mm	114	63.5	63.5
长径比	20	28	16
压缩比	3.0	4.0	3.6
料筒温度, $^{\circ}\text{C}$			
后部	302	390	
中部	315~332	342~357	302
前部	332	357	302
机头温度, $^{\circ}\text{C}$	332	343	302
螺杆转速,r/min	25	27	15
牵引温度, $^{\circ}\text{C}$	177~193	166	

4. 吹塑成型

聚砒可采用吹塑成型法制备中空容器。能达到聚砒的熔融加工温度 ($300\sim 360^{\circ}\text{C}$) 的一般吹塑成型机,都能吹塑聚砒制品。然而对螺杆的构型设计十分重要,采用低压缩比 ($2.0\sim 2.5$) 可望获得最佳效果。吹塑成型的端头模具应呈流线型,以使物料均匀熔融。聚砒对高温十分敏感,必须注意端头和模具表面温度的均匀,喷嘴和芯轴的温度也应相同。模具温度一般取 $71\sim 93^{\circ}\text{C}$,吹塑压力为 $1.0\sim 2.0\text{MPa}$ 。吹塑的聚砒制品具有良好的表面光泽性。

5. 二次加工

1) 粘结 聚砒片材或零件可采用热熔或溶剂溶接法进行粘结。热熔温度为 370°C 。溶接时采用溶有 5% 聚砒的二氯甲烷作为溶剂,粘结压力为 0.5MPa 。

2) 电镀 聚砒可用无电解电镀法进行电镀。涂层剥离强度可达 7N/cm 。电镀制品必须退火。

3) 机械加工 聚砒能用一般加工金属的工具方便地进行加工。它的软化点高达 205°C ,能够进行高速切削。

(六) 应用领域

聚砒具有耐热、电绝缘、低蠕变、尺寸稳定、耐水、透明、无毒等特点,已被广泛用于电子电器、机械、医疗器材、交通运输和膜分离技术等领域。

1. 电子电器

在电子电器领域,聚砒用于制造各种精密公差的小型电子元件,如电子连接器、继电器、开关、绝缘电刷、电视元件、转向元件、线圈骨架、整流器插座、示波器振子接触器、CD 光敏感元件、印刷线路板等。图 3-1-10 示出了聚砒制造的用于反射镜的充电式开关。主要利用聚砒的耐热性、尺寸稳定性、电绝缘性和成型性等特点。

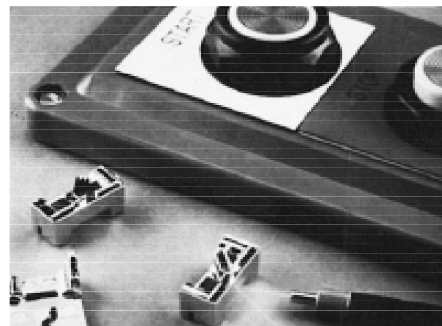


图 3-1-10 聚砒制造的充电式开关

聚砒还用于制造各种电器设备的壳体和支架,如电钻、电池组的外壳,集成电路支架,蓄电池箱,示波器的套管和线圈架,以及配电盘等。主要利用聚砒所具有的刚性、机械强度、耐热性、电绝缘性和尺寸稳定性等特点。

利用聚砒具有的透明性和耐热性等特点,可用于制造高频电子食品加热器用食器、照明器材和咖啡壶等。另外,聚砒还用作电容器薄膜和电线电缆被覆等。

2. 机械

聚砒作为高强度、低蠕变的工程材料可代替铜、铝等金属材料,应用在机械设备上,主要用作机械设备的零部件,如电动机罩、转向柱轴环、齿轮、泵体以及各种阀门等。这不仅能减轻机体和各种部件的质量,而且经济、美观、耐用。

利用聚砒好的尺寸稳定性制造的各种精密机械的零部件,有钟表的外壳和内装零件,复印机零件及照相机零件等。上述零件以前多采用聚碳酸酯制造,但易产生应力开裂。如采用聚砒制造,虽然成本略高,但几乎不存在应力开裂问题。

另外,因聚砒具有优异的耐热水性、耐水蒸气性及食品卫生性,所以还被大量用来制造食品机械的零部件,如炊具、食品制造和传送设备零件、乳品传送装置零件以及肉类加工机械的零部件等。

利用聚砒优良的耐水分解性、耐热水性、尺寸稳定性和透明性等特点,聚砒还被用于制造过滤器、流量计外壳、阀门和水管接头等。

图 3-1-11 示出了聚砒制造的过滤器、流量计外壳和高频电子食品加热用食器。

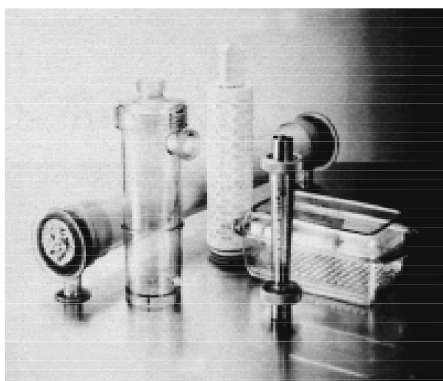


图 3-1-11 聚砒制造的过滤器、流量计外壳和高频电子食品加热用食器

3. 医疗器材

医疗器材通常要求材料无毒、透明、强度高和能够经受各种消毒杀菌处理。消毒杀菌处理方法有煮沸消毒以及用蒸汽、环氧乙烷气体、 γ 射线和紫外线消毒处理等。聚砒除耐紫外线辐射性能较差外,其它各种消毒杀菌处理方法均能承受。

采用聚砒制造的医疗器材有防毒面具、手动人口呼吸器、鼻用吸入器、灭菌器皿、接触眼镜片的消毒箱、齿科用器械、内视镜零件、人工心脏瓣膜、研究用注入器等。

图 3-1-12 示出了聚砒制造的手动人口呼吸器。主要利用聚砒的透明性、高强度、耐化学药品性、耐水蒸气及成型性等特点。

4. 交通运输和宇航

聚砒的耐油、耐热性好,机械强度高,蠕变低,因此被用来制造汽车上的护板、分速器盖、仪表盘、风扇罩和汽车上的一些铸件、垫圈等。

另外,聚砒还用于制造汽车、轮船、飞机上一些电器零件,如自动熔断器、触发器轮子和蓄电池槽等。

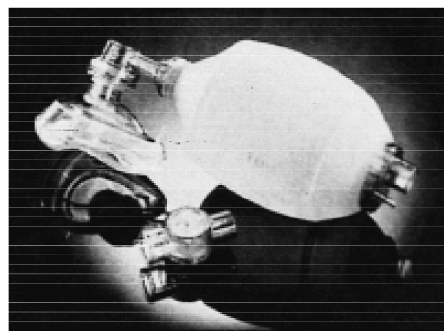


图 3-1-12 聚砒制造的手动人口呼吸器

由于聚砜在很宽的温度范围内能保持优异的综合性能,可用于宇航领域。如可用聚砜复合材料制造宇航员面盔,这种面盔的最外层为聚砜,能经受月球表面剧烈的温度变化。聚砜复合材料还可用于制造宇航服。

5. 膜分离技术

近年来,膜分离技术获得了迅速发展。利用聚砜所具有的优良的耐酸碱性、耐水性、卫生性、透明性等特点,制造的超过滤膜、气体分离膜、反渗透膜等,已广泛用于海水淡化、气体分离、污水处理、超纯水制备等技术领域。图3-1-13示出了聚砜制造的中空系统气体分离膜。

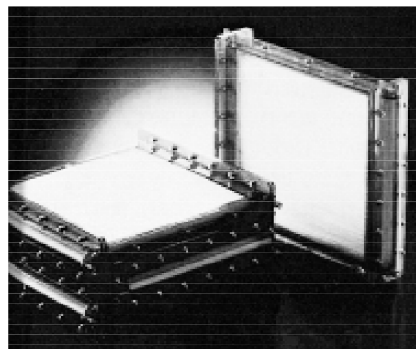


图 3-1-13 聚砜制造的中空系统气体分离膜

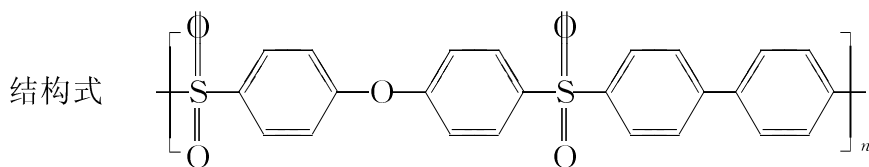
(七) 主要生产厂家及商品名称

1. 上海曙光化工厂
2. 大连第一塑料厂
3. 天津合成材料厂
4. 广州东风化工厂
5. Union Carbide Corp. (美国)
商品名称 Udel
6. Amoco chemical Corp. (美国)
商品名称 Mindel
7. Fiberfil Co. (美国)
商品名称 Sulfil
8. LNP Co. (美国)
商品名称 thermocomp
9. Thermofil Co. (美国)
商品名称 Thermofil
10. BASF AG (德国)
商品名称 Ultrason
11. Eurostar Co. (法国)
商品名称 Starsulfone
12. 苏联
商品牌号 $\pi\text{C-H}$ 、 $\pi\text{CA-}\phi\text{-1}$

第二节 聚 芳 砜

中文名称 聚芳砜

英文名称 polyarylsulfone



(一) 发展简史

聚芳砜于 1967 年由美国 3M 公司首先开发成功,商品名称 Astrel 360。1975 年 3M 公司将生产及销售权转让给美国的 Carborundum 公司。英国的 ICI 公司于 1972 年开始生产聚芳砜。

国内自 1969 年开始,先后由中国科学院长春应用化学研究所、吉林大学、上海市合成树脂研究所、江苏苏州树脂厂、上海曙光化工厂等单位进行研制,吉林大学、上海曙光化工厂、江苏苏州树脂厂批量生产。

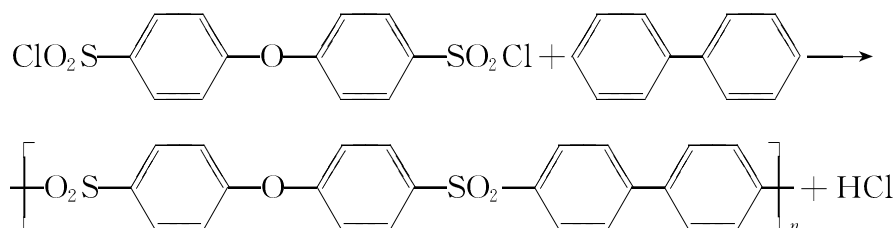
(二) 生产方法

聚芳砜以芳香双磺酰氯、联苯等为原料,在傅氏催化剂存在下经缩聚反应制得。缩聚方法主要有熔融缩聚和溶液缩聚两种。

1. 熔融缩聚

将 4, 4'-二苯醚二磺酰氯和联苯加入到反应釜中,通氮升温至 90℃,当反应物全部熔融后,加入新升华的三氯化铁催化剂进行缩聚反应,反应温度 280℃ 左右,反应时间约 40min。制得的产品称为 Astrel 360。

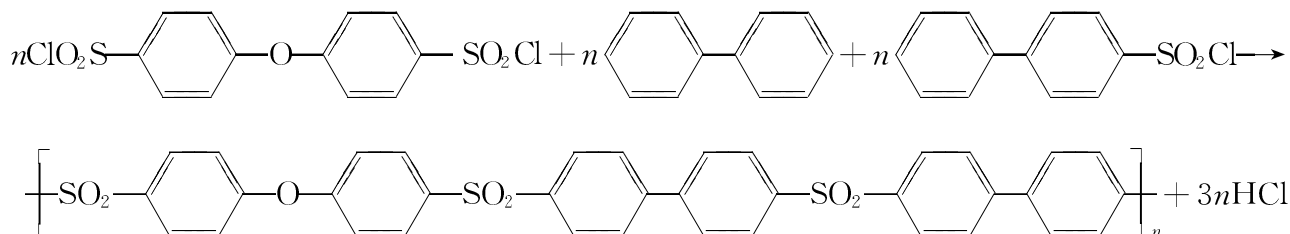
反应式如下:



2. 溶液缩聚

向反应釜内加入等摩尔比的 4, 4'-二苯醚二磺酰氯、4-联苯单磺酰氯及联苯,再加入甲苯或二氯乙烷作脱水剂,加热使反应体系中的水分共沸蒸出,直至水分完全除尽,再将脱水剂蒸出。加入溶剂硝基苯,控制固体浓度为 30%~50%。当温度升至 100℃ 时,加入三氯化铁催化剂,控制反应温度在 130℃ 进行缩聚,直至特性粘度达到 0.66 以上时停止反应。加入二甲基甲酰胺稀释,然后倾入甲醇中使聚合物沉降分离。分离后的聚合物用稀盐酸-甲醇液回流洗涤数次,以除去溶剂和催化剂,再用水洗至中性,干燥后即得产品。制得的产品称为 Astrel 380。

反应式如下:



(三) 性能

与双酚 A 型聚砜相比,聚芳砜相对密度稍大,吸湿性大,熔体粘度高,机械性能相近,但耐热性要高得多。表 3-1-11 示出了 Astrel 360 聚芳砜的性能。

表 3-1-11 Astrel 360 聚芳砜的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
密度, g/cm ³	1.36	悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	106~212
外观	透明	热导率, W/(m·°C)	0.19
吸水率 (23°C, 24h), %	1.4	线膨胀系数, ×10 ⁻⁵ /°C	4.7
拉伸强度, MPa	90	成膜收缩, m/m	0.008
拉伸弹性模量, GPa	2.55	玻璃化温度, °C	290
断裂伸长率, %	10	热变形温度 (1.82MPa), °C	274
弯曲强度, MPa	119	介电常数 (60Hz)	3.92
弯曲弹性模量, GPa	2.72	介质损耗角正切 (60Hz)	0.0030
压缩强度, MPa	123	体积电阻率, Ω·cm	3.2 × 10 ¹⁶
压缩弹性模量, MPa	2.35	表面电阻率, Ω	6.2 × 10 ¹⁵
洛氏硬度 (M)	110	介电强度, kV/mm	13.8

聚芳砜的性能具有如下特点:

1. 耐高低温性能优异

聚芳砜是耐热工程塑料中最优良的品种之一。它的长期使用温度 260°C, 也能在 310°C 高温下短期使用。耐低温达 -240°C, 在 -190°C 下伸长率仍保持 6%, 弯曲强度在 -200°C 下也保持在 70MPa 左右。表 3-1-12 示出了 Astrel 360 在 24°C 和 260°C 时部分力学性能的比较。

表 3-1-12 Astrel 360 聚芳砜在 24°C 和 260°C 时部分力学性能的比较

项 目	数 值	
	24°C	260°C
拉伸强度, MPa	90	28
弯曲强度, MPa	119	61
压缩强度, MPa	123	82

2. 耐热老化性能突出

聚芳砜耐热老化性能极为突出, 在 300°C 热老化 1 000h, 260°C 热老化 2 000h, 200°C 热老化 4 000h, 拉伸强度无变化, 耐热老化性能优于耐热性优异的特种工程塑料聚酰亚胺。

3. 电绝缘性能优良

聚芳砜在超低温 (-240°C) 和高温 (260°C) 下均能保持良好的电性能。在 260°C 下长期使用, 其介质损耗角正切变化极小。湿度对聚芳砜的电性能影响不大。

4. 耐化学药品性能优良

聚芳砜耐酸、碱、盐溶液性能良好, 不受燃料油、烃油、硅油、氟里昂等的侵蚀。它还能耐各种常用工业溶剂, 但会溶于某些极性溶剂, 如二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮等。

此外, 聚芳砜还具有优良的耐水解性能。聚芳砜在 150°C 饱和水蒸气中暴露 1 000h, 拉伸强度没有变化。

(四) 成型加工

Astrel 360 聚芳砜的熔体粘度高, 流动性较差。例如, 在 371°C 时其熔体粘度为 30kPa·s, 熔体指数为 1.5~2.0g/10min, 而在同样条件下的双酚 A 型聚砜分别为 0.6kPa·s 和 7g/10min。它的高粘度和对剪切力不敏感, 使其加工变得较为困难, 从而在一定程度上限制了它的发

展,但仍能在一般热塑性塑料的加工设备上成型。

1. 注射成型

聚芳砜注射成型时的预干燥条件较为苛刻,它需在 150℃干燥 10~16h, 200℃干燥 6h, 或者 260℃干燥 3h 才能达到要求。

聚芳砜注射成型大多采用螺杆式注射机。注射成型条件如下:

料筒温度 316~413℃;

模具温度 232~260℃;

注射压力 137.3~274.6MPa;

成型周期 15~40s (取决于制品的几何形状)。

2. 挤出成型

挤出成型条件如下:

料筒温度 后部,232~260℃;

中部,260~316℃;

前部,316~343℃;

型模温度 343℃;

螺杆转速 29~90r/min。

3. 压制成型

聚芳砜经压制成型可以制成玻璃布层压板。将聚芳砜配制成 20%的二甲基甲酰胺溶液,利用浸胶机,将树脂浸涂在玻璃布上,然后将浸胶玻璃布预烘干,最后用液压机在 370~380℃的温度和 7~14MPa 的压力下压制成型即成。

4. 流涎成型

Astrel 380 适用于通过流涎成型制成薄膜。将经溶液缩聚法制得的固体含量约为 40% 的 Astrel 380 硝基苯溶液,用二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮稀释到固体含量为 20%,在高温流涎机上直接成膜,成膜温度 200~250℃,或将经过沉淀、洗涤、干燥制得的固体聚合物配制成 20% 的溶液再成膜。

(五) 应用领域

聚芳砜耐热等级高,电绝缘性能优良,在电子电器工业上用于制作印刷线路板、线圈架、接线柱、电线电缆被覆和连接器用绝缘体等,也用于制造微型电容器及配制结构型胶粘剂。如用聚芳砜与环氧树脂制成的胶粘剂,用来粘接超音速飞机的铝外皮和铝蜂窝结构,在 150℃的温度下使用寿命可达 1 万小时。

聚芳砜在-240~260℃宽广的温度范围内能保持足够的强度和良好的耐蠕变性,它的压缩弹性模量在高温范围内变化很小,因此掺混聚四氟乙烯粉末和石墨等耐磨、减磨填料后,可用来制造在高温高载荷下使用的轴承。聚芳砜还用于制造汽车传动齿轮及有关零部件。

由 Astrel 380 聚芳砜制得的薄膜可用作高温电绝缘材料及耐高温电容器。

将 Astrel 380 溶于由 60%N-甲基吡咯烷酮和 40%甲苯组成的混合溶剂中制得的涂料,可用作耐高温保护涂层。

(六) 主要生产厂家及商品名称

1. 吉林大学

商品名称 聚芳砜 360

2. 上海曙光化工厂

商品名称 聚芳砜 360

3. 江苏苏州树脂厂

商品名称 增强聚芳砜 360

4. 3M Co. (美国)

商品名称 Astrel 360、380

5. Carborundum Co. (美国)

商品名称 Astrel 360、380

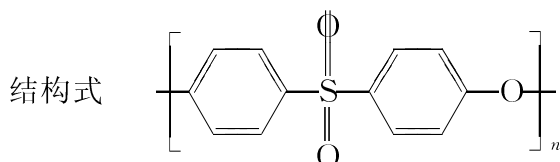
6. ICI Ltd. (英国)

商品牌号 PES720P

第三节 聚 醚 砜

中文名称 聚醚砜

英文名称 polyethersulfone, 缩写代号 PES



(一) 发展简史

1972年,英国ICI公司在世界上首先实现了聚醚砜的工业化生产,商品名称 Victrex。目前生产聚醚砜的主要厂家还有美国 Amoco 公司、德国 BASF 公司和日本住友化学工业公司等。1998年世界聚醚砜的消费量约为 4 500t。

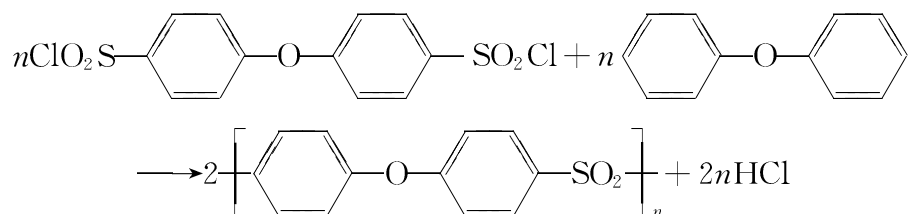
国内自 1978年起先后由吉林大学、武汉大学、浙江衢州化工研究所开发成功。吉林辽源市化工一厂、武汉化工原料厂、浙江衢州化工研究所、江苏苏州树脂厂等批量生产。

(二) 生产方法

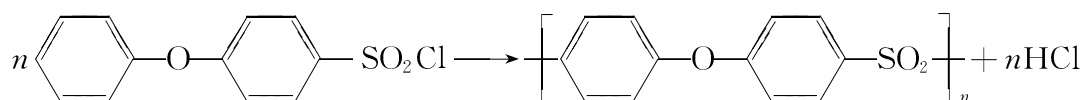
聚醚砜主要有如下三种生产方法:

1. 脱氯化氢法

在溶剂环丁砜和催化剂三氯化铟存在下,由 4, 4'-二磺酰氯二苯醚和二苯醚于 140℃ 温度下进行缩聚反应而得。反应式如下:

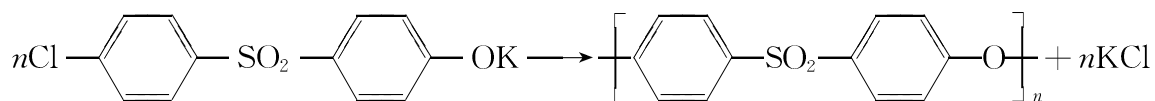


或者由 4-磺酰氯二苯醚在催化剂三氯化铁和溶剂硝基苯存在下,在 120~140℃ 进行自缩聚反应而得。反应式如下:



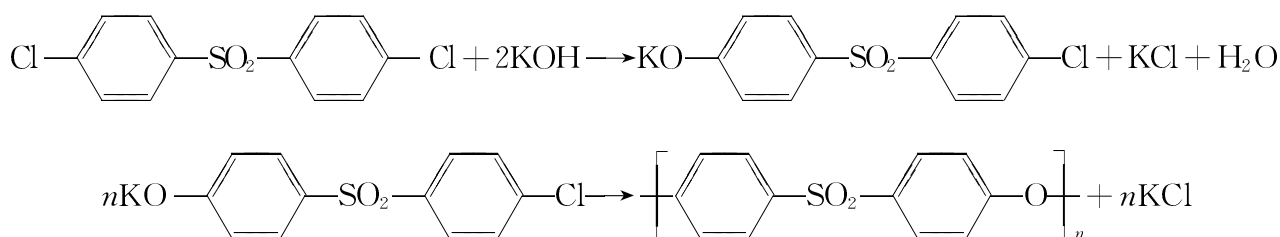
2. 熔融脱盐法

由 4-氯-4'-酚盐二苯砒在真空中于 300℃ 左右进行熔融自缩聚而得。反应式如下：

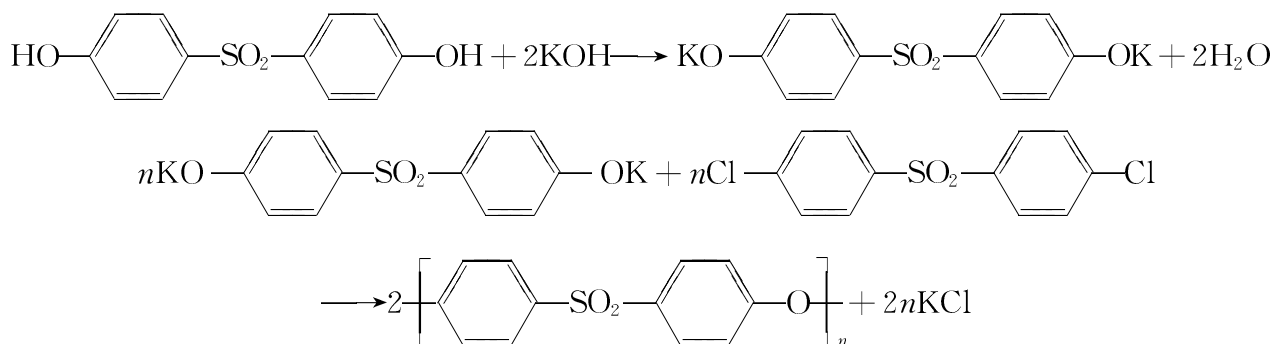


3. 溶液脱盐法

1) 单酚溶液脱盐法 首先使二氯二苯砒于溶剂环丁砒中, 在 100~110℃ 下进行“限制性”成盐, 生成单氯酚盐, 然后升温到 220~240℃ 进行单氯酚盐的自缩聚反应。反应式如下：



2) 双酚溶液脱盐法 将二羟基二苯砒 (双酚 S) 溶于溶剂环丁砒中, 在带水剂二甲苯存在下, 于 130~150℃ 与碱进行成盐反应, 生成双酚 S 盐。然后加入 4, 4'-二氯二苯砒, 于 220℃ 进行缩聚反应而得。反应式如下：



上述三种方法中, 脱氯化氢法缩聚反应平稳, 容易控制, 可供选择的溶剂比较多, 成本也较低, 但缩聚过程中易发生大分子链的支化反应, 破坏了大分子链的线性结构, 降低了树脂的抗冲击等性能, 并导致熔体流动性差, 加工困难。溶液脱盐法不会发生大分子链的支化现象, 可确保树脂及其制品性能, 而且易加工成型, 但是增加了制备单体的步骤, 可供选择的溶剂也较少。熔融脱盐法虽可获得线性大分子树脂, 但需在高温和真空中进行缩聚反应, 树脂的脱盐和提纯操作较困难。目前大多采用溶液脱盐法生产聚醚砒。

(三) 性能

聚醚砒的分子结构中既不含热稳定性较差的脂肪烃链节, 又不含刚性大的联苯链节, 而是由砒基、醚基和次苯基组成。砒基和次苯基能赋予其耐热性和优良的机械性能; 醚基使聚合物链节在熔融状态时具有良好的流动性, 易于成型加工; 在对苯撑结构上交替连接砒基和醚基能得到非结晶性的聚合物。聚醚砒问世后被人们誉为是第一个综合了高热变形温度、

高冲击强度和优良成型性的工程塑料。

1. 物理机械性能

聚醚砒为非结晶性树脂,具有在较宽的温度范围内保持稳定的机械性能的特点。聚醚砒在 100℃ 温度下的弹性模量在所有热塑性工程塑料中是最高的。聚醚砒的耐蠕变性能突出。图 3-1-14、3-1-15 分别示出了聚醚砒在 20℃ 和 150℃ 时的拉伸蠕变曲线。由图可知,即使在高载荷下,其耐蠕变性能也是极为优秀的。

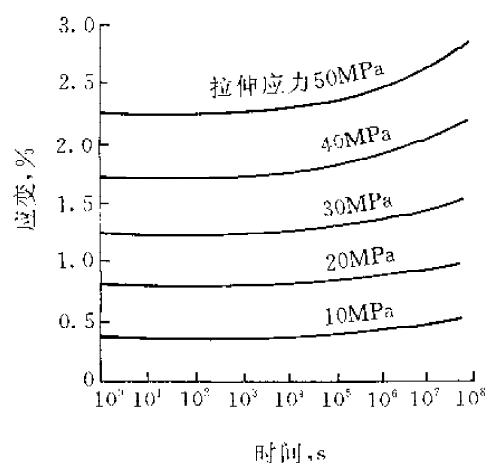


图 3-1-14 聚醚砒在不同应力下的蠕变曲线(20℃)

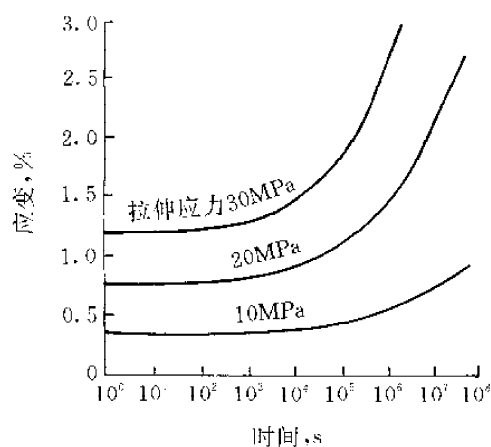


图 3-1-15 聚醚砒在不同应力下的蠕变曲线(150℃)

聚醚砒的冲击强度,在无缺口的情况下,具有与聚碳酸酯同等的水平。但在有缺口的情况下,缺口半径对冲击强度的影响很大,如图 3-1-16 所示,缺口半径越小,冲击强度越低。因此,聚醚砒的制品应尽量避免锐角缺口。

聚醚砒的尺寸稳定性好,成型收缩率小,仅为 0.6% 左右。另外,它的线膨胀系数小,能在 -100~225℃ 较宽的温度范围内保持恒定。

表 3-1-13 列举了 ICI 公司 Victrex 聚醚砒通用品级 4100G 的物理机械性能。

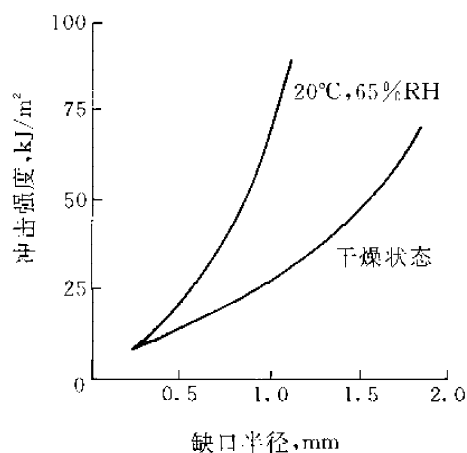


图 3-1-16 聚醚砒冲击强度与缺口半径的关系

表 3-1-13 Victrex 聚醚砒通用品级 4100G 的物理机械性能

项 目	数 值	项 目	数 值
密度, g/cm ³	1.37	拉伸弹性模量, GPa	2.55
折射率 n_D^{25}	1.65	弯曲强度, MPa	132.0
吸水率 (23℃, 24h), %	0.43	弯曲弹性模量, GPa	2.65
成型收缩率, %	0.60	压缩强度, MPa	110.0
拉伸强度, MPa	86.0	悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	87.0
断裂伸长率, %	40~80	洛氏硬度 (M)	98

2. 热性能和阻燃性

聚醚砜具有优异的耐热性,其长期使用温度为 180℃,在 1.82MPa 负荷下的热变形温度为 203℃。图 3-1-17 示出了聚醚砜在 150℃ 空气中的耐热老化性。随着热老化时间的推移,聚醚砜分子由于受热而自由体积减小,整个分子结构变得更为紧密,因而强度反而略有提高,以后又逐渐趋于平稳。

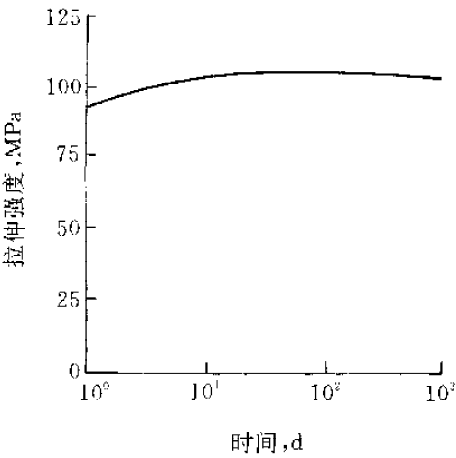


图 3-1-17 聚醚砜在 150℃ 空气中的耐热老化性

聚醚砜属自熄性材料,如用厚度为 0.5mm 的薄片,按 UL94 标准进行测试,被确认为 V-0 级。此外,其燃烧时发烟量很低,为聚四氟乙烯的 1/2,聚碳酸酯和聚砜的 1/4。其氧指数为 38%,在塑料领域中属较高水平。

表 3-1-14 列举了 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的热性能和阻燃性。

表 3-1-14 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的热性能和阻燃性

项 目	数 值	项 目	数 值
比热容, J / (kg · °C)	1.09×10^3	热变形温度 (1.82MPa)	203
热导率, W / (m · °C)	0.18	长期使用温度, °C	180
线膨胀系数, $\times 10^{-5}$ / °C	5.5	阻燃性 (0.5mm 厚, UL94)	V-0
玻璃化温度, °C	225	氧指数 (1.6mm 厚), %	38

3. 电性能和耐辐射性能

聚醚砜在 20℃ 时,频率从 60Hz 到 10^6 Hz,介电常数均保持在 3.5 左右;频率在 60Hz 时,温度从 20℃ 到 150℃,其介质损耗角正切变化不大,均保持在 0.001 左右。图 3-1-18 和图 3-1-19 分别示出了聚醚砜的介质损耗角正切与温度和频率的关系。另外,聚醚砜即使在 200℃ 的高温下也具有 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 这样高的体积电阻率。表 3-1-15 列举了 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的电性能。

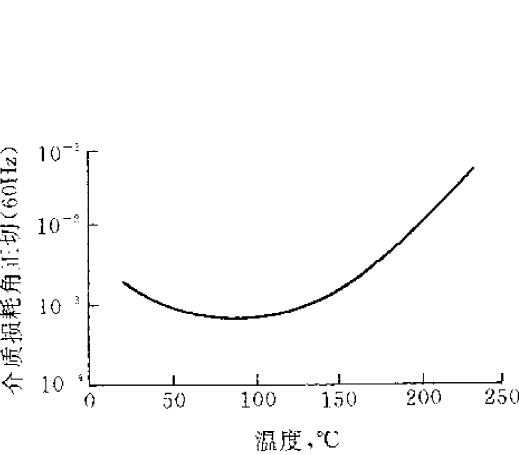


图 3-1-18 聚醚砜的介质损耗角正切与温度的关系

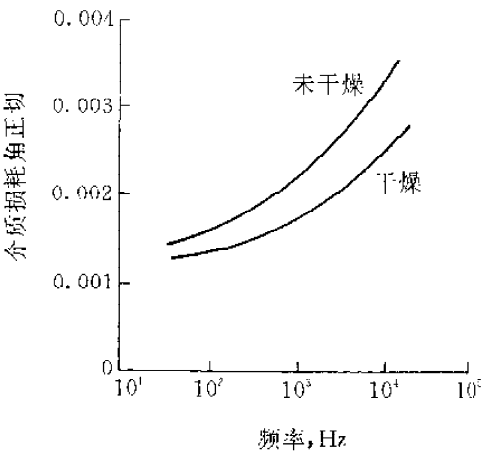


图 3-1-19 聚醚砜的介质损耗角正切与频率的关系

表 3-1-15 Victrex 聚醚砜通用品级 4100G 的电性能

项 目	数 值	项 目	数 值
介电常数 (20℃, 60~10 ⁶ Hz)	3.5	表面电阻率, Ω	3×10^{16}
介质损耗角正切 (20℃, 60Hz)	0.001 0	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{16}
(20℃, 10 ³ Hz)	0.003 5	耐电弧性, s	70
(20℃, 10 ⁶ Hz)	0.006 0	介电强度, kV/mm	16

聚醚砜对 X 射线、 β 射线和 γ 射线都具有较强的抵抗能力。表 3-1-16 示出了不同剂量的 γ 射线对聚醚砜拉伸强度的影响。由表中可知,聚醚砜经 2.5MGy 剂量的 γ 射线照射后,其拉伸强度仍能保持初始值的 85% 以上。

表 3-1-16 不同剂量的 γ 射线对聚醚砜拉伸强度的影响

剂量, MGy	拉伸强度, MPa	剂量, MGy	拉伸强度, MPa
0	80.4	2.0	74.5
0.5	81.4	2.5	73.5
1.0	76.5		

4. 耐化学药品性

聚醚砜耐化学药品性能较好,除了强极性的有机溶剂、浓硫酸和浓硝酸等强氧化性酸外,能抵抗大多数化学试剂的侵蚀,其耐碱性甚至高于聚酰亚胺。表 3-1-17 示出了聚醚砜的耐化学药品性能。

聚醚砜还具有优良的耐水、耐热水和耐水蒸气性能。图 3-1-20 示出了聚醚砜在 23℃ 和 100℃ 水中拉伸强度随浸渍时间的变化情况。在 23℃ 水中,由于水的增塑作用而使拉伸强度稍有下降;而在 100℃ 水中,由于自由体积的减小与增塑作用同时并存,初期强度有所提高,以后又稍有下降。

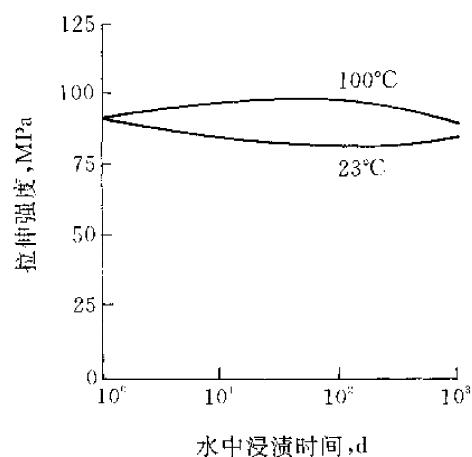


图 3-1-20 聚醚砜在 23℃ 和 100℃ 水中拉伸强度与浸渍时间的关系

表 3-1-17 聚醚砜的耐化学药品性能

化学药品名称	影响情况	化学药品名称	影响情况
氨水或氨气	A	苯	A
50%氢氧化钠	A	二甲苯	B
50%氢氧化钾	A	环己烷	A
10%盐酸	A	三氯乙烷	C
浓盐酸	A	丙酮	C
10%硝酸	A	环己酮	A
浓硝酸	C	安息香酸	A
10%硫酸	A	草酸	A
浓硫酸	C	甲醇	A
硼酸	A	苯酚	C
双氧水	A	石油醚	A
硫化氢	A	乙二醇乙醚	A

【注】 A: 无影响, 20℃ 下不吸收; B: 有轻微影响, 并有少量吸收和膨胀; C: 影响大, 不能在此环境中使用。

(四) 规格

表 3-1-18 示出了武汉化工原料厂聚醚砜企业标准。

表 3-1-18 武汉化工原料厂聚醚砜企业标准

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	≤ 1.35	布氏硬度, MPa	117.6~137.2
拉伸强度, MPa	≥ 83.4	马丁耐热, $^{\circ}\text{C}$	≥ 170
相对伸长率, %	≥ 10.0	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 1 \times 10^{16}$
弯曲强度, MPa	≥ 127.0	介电强度, kV/mm	≥ 15
压缩强度, MPa	≥ 96.1	介电常数 (10 ⁶ Hz)	≤ 3.1
冲击强度, kJ/m ²		介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	$\leq 3 \times 10^{-3}$
无缺口	≥ 118.0	成型收缩率, %	0.6~0.8
缺口	≥ 12.7		

(五) 成型加工

聚醚砜树脂属非结晶性热塑性树脂,具有良好的成型性能,可采用通用的塑料机械和加工方法成型,一般以注射和挤出成型为主。此外,成型后的产品也可用切削、超声波熔接等进行二次加工。

1. 注射成型

因聚醚砜具有吸湿性,所以成型前必须进行预干燥。预干燥的条件为 160 $^{\circ}\text{C}$, 3h。预干燥不充分时,制品表面往往会产生银纹或毛边。

聚醚砜属于牛顿型流体,其流变性能类似聚碳酸酯,亦即熔体粘度对温度的依存性较大,因而提高温度是增加熔体流动性的有效措施。根据聚醚砜的熔融温度和热稳定性,料筒温度以控制在 330~360 $^{\circ}\text{C}$ 为好。超过 400 $^{\circ}\text{C}$,树脂开始炭化。

模具温度过低,残留应力大,制品会出现挠曲或开裂现象;模具温度过高,制品取出时易变形,合适的模具温度范围为 110~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

一般注射压力大于 100MPa 即可,但对于薄壁制品,注射压力需提高至 140MPa 以上。

聚醚砜为高粘度树脂,为避免过高的剪切热烧焦树脂,螺杆转速不宜过快,一般采用低速或中速进行注射成型。

表 3-1-19 示出了 Victrex 聚醚砜注射成型工艺条件。

表 3-1-19 Victrex 聚醚砜注射成型工艺条件

项 目	4100G (通用品级)	4800G (高抗冲品级)
料筒温度, $^{\circ}\text{C}$		
后部	300~330	310~340
前部	330~360	340~370
喷嘴温度, $^{\circ}\text{C}$	330~360	340~370
模具温度, $^{\circ}\text{C}$	110~130	120~140
注射压力, MPa	100~140	100~140
保持压力, MPa	50~70	50~70
螺杆背压, MPa	5~10	5~10
螺杆转速, r/min	50~60	50~60
成型周期, s	20~40	20~40

2. 挤出成型

如前所述,聚醚砒的流变性能和聚碳酸酯相似,在挤出成型时可以参照聚碳酸酯的成型条件,但成型温度要比聚碳酸酯高。

挤出机以单螺杆形式为好。螺杆的长径比必须大于 20,否则不能得到均匀的熔融物,但是如果螺杆过长,扭矩将变大,而且树脂容易过热,所以一般取长径比为 24。作为螺杆的形状,以选用沟槽浅的用于聚乙烯、聚氯乙烯成型的挤出机类型为宜。压缩比以取 2.5~3.0 为宜。

聚醚砒通用品级的挤出温度如下:加料段 180℃;压缩段 330℃;机头 330~350℃。

此外,聚醚砒还可通过挤出成型或流涎成型法制成薄膜,成膜后还可以在拉伸机上进行单轴或双轴拉伸,以提高其性能。

(六) 应用领域

聚醚砒具有优良的综合性能,而且易加工,阻燃,产品透明,适宜于制造高强度、低蠕变性、高尺寸稳定性的,能在较高温度下使用的制品,因而广泛用于电子电器、机械、交通运输、医疗器材和分离膜等领域。

1. 电子电器

电子电器行业是聚醚砒应用最广泛的一个领域。在电机与电器设备上,聚醚砒可作为 F-H 级绝缘材料用于制造各种耐高温线圈支架、电器开关、接线柱、线圈绕线管、熔断器、接插件和高周波继电器箱等;在电子设备和仪器仪表上,可制作印刷电路和集成电路板等。

线圈绕线管要求较高的耐热性和耐化学药品性,以前大多采用热固性塑料制造,但热固性塑料脆性较大,且成型加工困难,所以目前已大量采用注射级聚醚砒来代替,这不仅能保证强度、韧性和耐热性,而且可使制品的质量减轻,壁厚减薄。

聚醚砒薄膜由于耐蠕变性能好,尺寸稳定,电容量较大,所以在电器领域应用很广,除用作电子电器设备的绝缘材料外,还用作载波带、磁带和扬声器零件等。用聚醚砒薄膜制造的电容器,要比用同样厚度的 PET 薄膜制造的电容器体积小 18%,比聚碳酸酯小 23%,这在当前电子元件微型化的趋势下,无疑具有十分重要的意义。

图 3-1-21 示出了聚醚砒制造的熔断器。主要利用聚醚砒的耐热性、电绝缘性、低吸水率、韧性和成型性等特点。

图 3-1-22 示出了聚醚砒制造的蓄电池箱。主要利用聚醚砒的透明性、耐化学药品性、电绝缘性和成型性等特点。



图 3-1-21 聚醚砒制造的熔断器

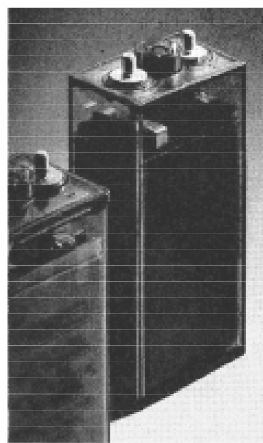


图 3-1-22 聚醚砒制造的蓄电池箱

2. 机械

聚醚砜在机械领域主要用于制造活塞环、齿轮、轴承保持架、热水测量表、机械摇柄、齿轮泵壳体、防水表外壳和叶轮等。

用聚醚砜制造的热水测量表,广泛用于工厂热排水管道和暖气系统。它的最高使用温度可达 150°C ,在较宽的温度范围内不仅尺寸精度稳定,成型收缩率低,线膨胀系数小,耐热水性优异,而且重量轻、测量精确性高。

图 3-1-23 示出了用聚醚砜制造的齿轮泵壳体。主要利用聚醚砜的高强度、透明性、尺寸稳定性和成型性等特点。

图 3-1-24 示出了聚醚砜制造的精密机械零件、电器零件和日用品等。

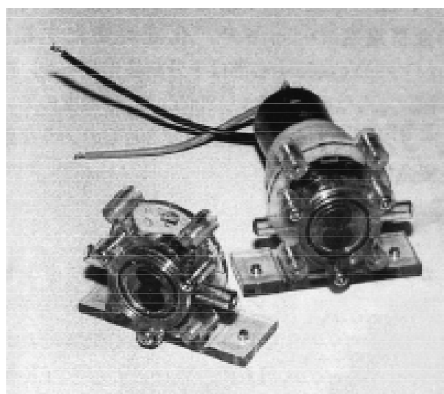


图 3-1-23 聚醚砜制造的齿轮泵壳体

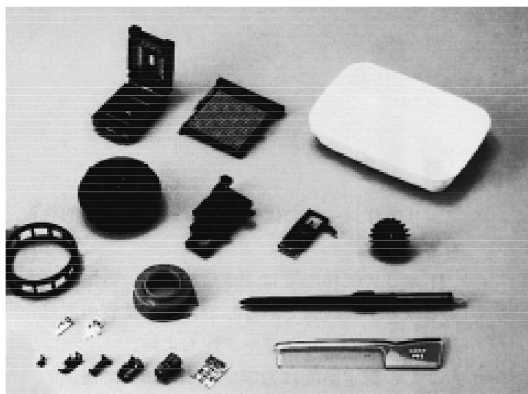


图 3-1-24 聚醚砜制造的精密机械零件、电器零件和日用品等

3. 交通运输

聚醚砜在宽广的温度范围内刚性大,尺寸稳定,而且耐汽油性好,它在汽车、飞机等交通运输行业的应用也越来越多,如汽车上的齿轮箱的滚珠轴承保持架、前照灯反射器、制动器轴用衬套、点火噪声消除器、发动机齿轮、汽化器线圈绕线管、止推环,以及飞机热空气导管和窗框等均可用聚醚砜制造。

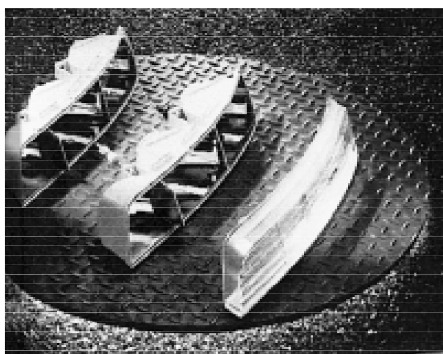


图 3-1-25 聚醚砜制造的汽车前照灯反射器

使用尼龙 66 制造的轴承保持架,最高使用温度为 130°C ,而使用聚醚砜制造的使用温度可达 180°C ,而且制品的精度高,耐油耐磨性好,容易装配。

图 3-1-25 示出了聚醚砜制造的汽车前照灯反射器。主要利用聚醚砜的韧性、耐热性、成型加工性以及能直接蒸镀铝等特点。

用聚醚砜浸渍在玻璃布上成型制造的飞机热空气导管,和以往使用的金属管相比,具有重量轻、成本低、制造方便和安全可靠等优点。利用聚醚砜耐溶剂洗涤、不燃的特点,可用于制作客机的舱内装饰品。

4. 医疗器具

聚醚砜具有强度高、耐热、透明、尺寸稳定等特点,所以广泛用于制造各种医疗器具,如接触透镜杀菌容器、防毒面具零件、齿科用钻头柄、齿科用反射镜支架、氧气罩、人工呼吸器、血压检查管、外科容器、注射器等。

图 3-1-26 示出了聚醚砜制造的齿科用器具。主要利用聚醚砜的强度、刚性、耐化学药品性、耐水分解性和食品卫生性等特点。



图 3-1-26 聚醚砜制造的齿科用器具

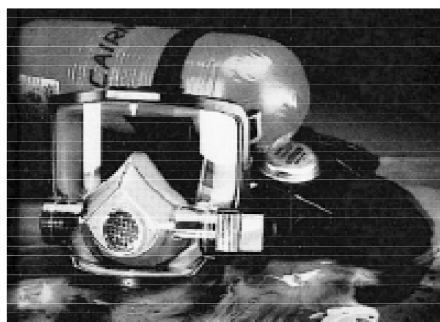


图 3-1-27 聚醚砜制造的氧气罩

图 3-1-27 示出了聚醚砜制造的氧气罩。主要利用聚醚砜的尺寸稳定性、透明性、刚性和耐热性等特点。

5. 分离膜

聚醚砜的耐酸碱性、耐热水性、卫生性、透明性优良,并能反复经受灭菌处理,已被用于制造超过滤膜、反渗透膜等分离膜,用于医疗、食品和半导体等领域。

6. 其它

聚醚砜无毒无味,耐热性和耐热水性优良,所以还用作食品、药品等的包装材料。聚醚砜制造的胶粘剂,可用于要求热成型和热封粘接等领域;聚醚砜制造的涂料,对铝、铁等金属表面有良好的粘接力,能耐热至 200℃,而且耐腐蚀,不导电,能形成光亮的涂层。

(七) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 武汉化工原料厂

商品名称 PES

2. 吉林辽源市化工一厂

商品名称 PES

3. 浙江衢州化工研究所

商品名称 PES

4. 江苏苏州树脂厂

商品名称 PES

5. ICI Ltd. (英国)

商品名称 Victrex PES

6. LNP Co. (美国)

型号 420P、430P、JF1004、JF1008 等

7. Thermofil Inc. (美国)

型号 K-10FG-0100、K-20FG-0100、K-30FG-0100 等

8. RTP Co. (美国)

型号 RTP1401、RTP1403、RTP1405、PWB14A 等

9. Uniroyal Chemical Inc. (美国)

商品名称 Arylon PES

10. Compounding Technology Inc. (美国)

型号 ES30CF、ES30GF、ES40GF 等

11. BASF AG (德国)

商品名称 Ultrason

12. AKZO Engineering plastics (荷兰)

商品名称 Sulfil

13. 住友化学工业株式会社(日本)

商品名称 スミカエクスル

第四节 改性聚砒类树脂

为了改进未改性聚砒类树脂性能上的某些不足,拓宽应用范围,生产未改性聚砒类树脂的公司进行了深入的研究开发工作,纷纷推出一系列改性聚砒类树脂,许多品种已商品化。主要品种有:玻璃纤维增强聚砒、阻燃聚砒、玻璃纤维增强聚醚砒、聚醚砒复合材料及聚砒类树脂合金等。

一、玻璃纤维增强聚砒

聚砒通过玻璃纤维增强,可在较大程度上提高其尺寸稳定性、强度、刚性、阻燃性、耐疲劳性和耐蠕变性。图 3-1-28~图 3-1-31 分别示出了聚砒加入玻璃纤维后的性能变化情况。从图中可知,通过加入玻璃纤维,可将聚砒原先已很小的成型收缩率 (0.7%) 降到更低的程度 (0.2%);线膨胀系数可从 $5.6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 降到 $2.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,从而使聚砒制品的尺寸精度接近金属材料的水平。

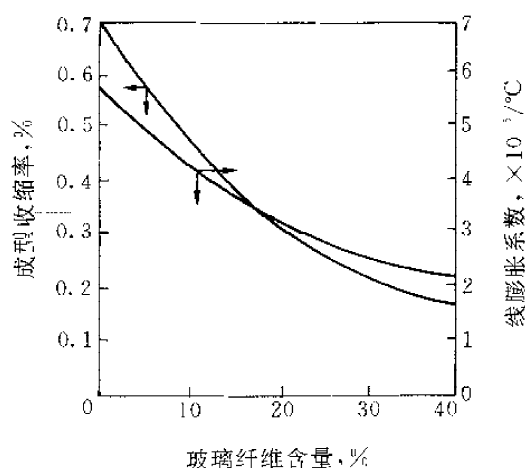


图 3-1-28 聚砒玻璃纤维含量与制品成型收缩率和线膨胀系数的关系

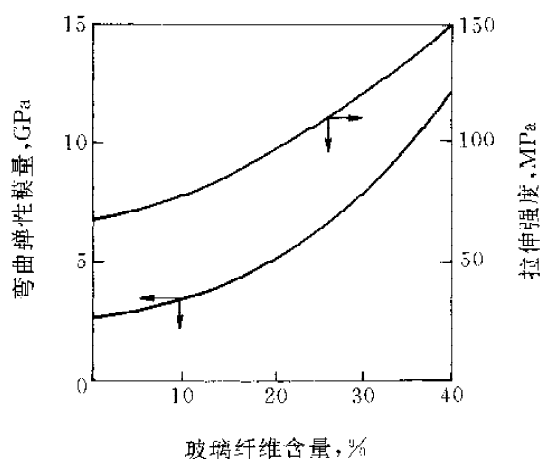


图 3-1-29 聚砒玻璃纤维含量与弯曲弹性模量和拉伸强度的关系

随着玻璃纤维含量的增加,聚砒的拉伸强度和弯曲弹性模量都有较大幅度的提高。30%玻璃纤维增强聚砒与未增强聚砒相比,最大疲劳破坏应力可提高 2~3 倍,而蠕变量却仅为未增强聚砒的 1/3~1/5。但是,玻璃纤维的加入,会使聚砒的脆性增加,断裂伸长率大幅度降低。

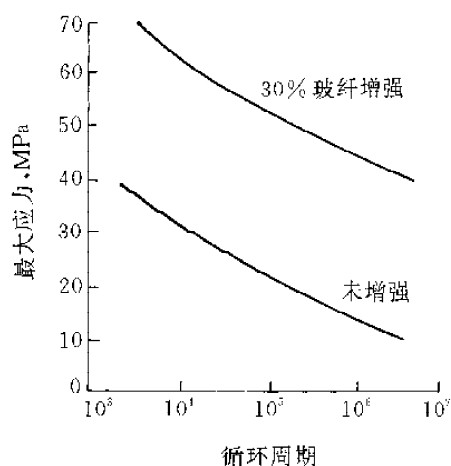


图 3-1-30 30%玻纤增强和未增强聚砜的耐疲劳曲线

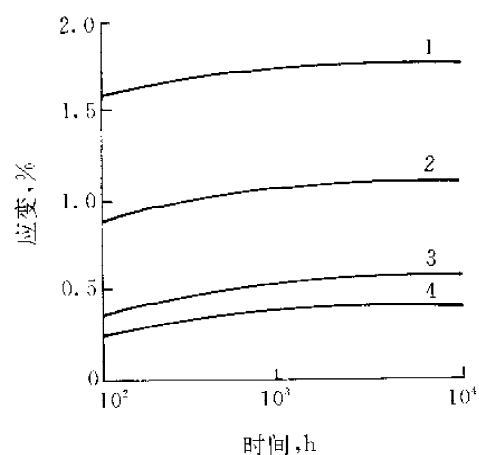


图 3-1-31 30%玻纤增强和未增强聚砜的耐蠕变曲线
1—未增强, 100℃, 21MPa; 2—未增强, 100℃, 14MPa;
3—30%玻纤增强, 100℃, 21MPa; 4—30%玻纤增强, 100℃, 14MPa

与未增强聚砜相比, 30%玻璃纤维增强聚砜的热变形温度可从 175℃ 提高到 181℃; 阻燃性可从 UL94 HB 级提高到 V-0 级; 电性能则变化不大。

表 3-1-20 示出了玻璃纤维增强聚砜 Udel GF120 和 GF-130 的性能。

表 3-1-20 玻璃纤维增强聚砜的性能

项 目	Udel GF-120 (20%玻纤增强)	Udel GF-130 (60%玻纤增强)
密度, g/cm ³	1.40	1.49
吸水率 (23℃, 24h)		0.30
成型收缩率, %	0.3	0.2
拉伸强度, MPa	96.0	107.8
伸长率 (屈服), %	3.0	2.0
拉伸弹性模量, GPa	5.19	7.35
弯曲强度, MPa	148.0	153.9
弯曲弹性模量, GPa	5.49	7.55
洛氏硬度 (M)	78	85
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	71	76
热变形温度 (1.82MPa), °C	180	181
阻燃性 (UL94)		V-0
介电强度, kV/mm	19	19
介电常数 (10 ³ Hz)	3.5	3.7
介电损耗 (10 ³ Hz)	0.005	0.004
体积电阻率, Ω·cm	5 × 10 ¹⁶	5 × 10 ¹⁶

玻璃纤维增强聚砜可采用注射、挤出等方法成型加工。注射成型温度较高, 一般为 350~390℃, 模具温度为 100~150℃, 成型周期比未增强聚砜缩短 25%~35%。

玻璃纤维增强聚砜主要用于制造强度、耐热性或尺寸稳定性有更高要求的机械设备的零部件, 如代替金属用于制造汽车的挡泥板、外罩等结构件, 自来水管道的零部件等。

图 3-1-32 示出了玻璃纤维增强聚砜制造的热冷水混合水龙头。主要利用玻璃纤维增强聚砜的强韧性、尺寸稳定性、耐水分解性等特点。

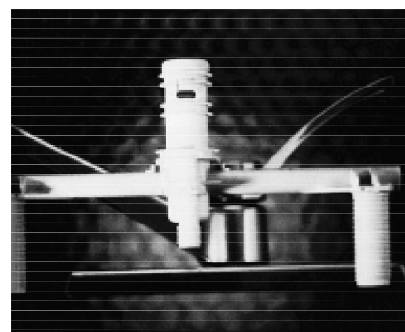


图 3-1-32 玻纤增强聚砜制造的热冷水混合水龙头

二、阻 燃 聚 砒

在聚砒类树脂中,聚砒的阻燃性能不够理想,按照 UL94 标准,通用品级聚砒仅为 HB 级。为提高聚砒的阻燃性能,可在其合成工序或加工工序加入各种阻燃剂。常用的阻燃剂有溴化合物、三氧化二锑等。例如,在 100 份聚砒树脂中加入 4~14 份六溴二苯醚与 1.5~4 份三氧化二锑,经熔融造粒制得的树脂,氧指数可达 38%~40%,阻燃性上升为 UL94 V-0 级。又如,在聚砒中加入 0.5% 分子量为 5 000 的溴化聚苯醚和少量稳定剂,可得到阻燃性为 V-0 级的透明材料。

表 3-1-21 示出了阻燃级聚砒 Udel P-1720 的性能,并和通用注射级 P-1700 的性能进行了对比。由表可知,阻燃级聚砒除了阻燃性能优于通用级外,其它各项性能与通用注射级接近。

表 3-1-21 阻燃级聚砒的性能

项 目	Udel P-1700 (通用注射级)	Udel P-1720 (阻燃级)
密度, g/cm ³	1.24	1.25
吸水率 (23℃, 24h)	0.30	0.30
成型收缩率, %	0.70	0.70
拉伸强度, MPa	70.6	68.6
断裂伸长率, %	50~100	50~100
拉伸弹性模量, GPa	2.45	2.45
弯曲强度, MPa	105.8	105.8
弯曲弹性模量, GPa	2.65	2.65
洛氏硬度	M69, R120	M69, R120
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	71	65
热变形温度 (1.82MPa), °C	174	174
线膨胀系数, $\times 10^{-5}$ /°C	5.6	5.6
阻燃性 (UL94)	HB	V-0
介电强度, kV/mm	17	15
介电常数 (10 ³ Hz)	3.1	3.2
介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	0.0015	0.0013
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{16}	5×10^{16}

三、玻璃纤维增强聚醚砒

经玻璃纤维增强后的聚醚砒,其强度、刚性、耐热性、耐热水性、耐磨性及尺寸稳定性均有明显的提高。

玻璃纤维增强聚醚砒,在宽广的温度范围内具有很高的拉伸强度和弯曲弹性模量(图 3-1-33 和图 3-1-34)。它的冲击强度没有明显提高,伸长率则有所下降,脆性增加。但与热固性塑料相比,仍有好得多的挠曲性。

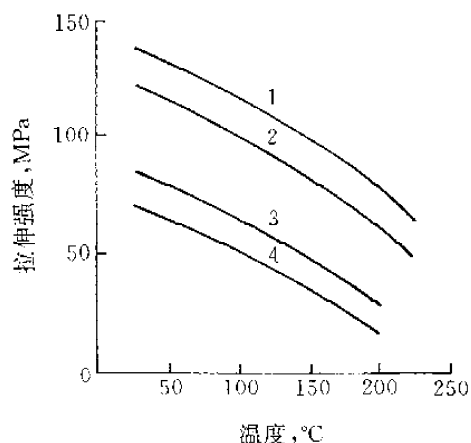


图 3-1-33 增强和未增强聚醚砒的拉伸强度和温度的关系

1—30%玻纤增强聚醚砒；2—30%玻纤增强聚砒；
3—聚醚砒；4—聚砒

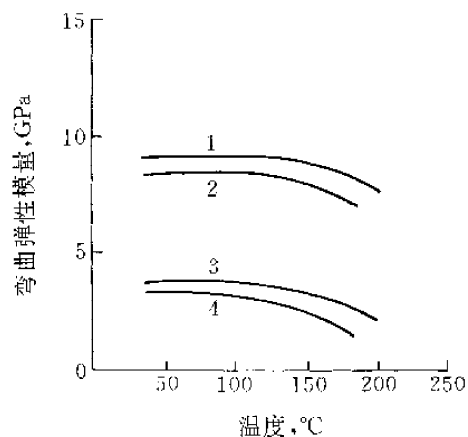


图 3-1-34 增强和未增强聚醚砒的弯曲弹性模量与温度的关系

1—30%玻纤增强聚醚砒；2—30%玻纤增强聚砒；
3—聚醚砒；4—聚砒

玻璃纤维增强聚醚砒耐蠕变性能优异，其耐蠕变性随玻璃纤维含量的增加而提高（图 3-1-35）。

非结晶性塑料与结晶性塑料相比，耐磨性通常较差，但聚醚砒经玻璃纤维增强后，耐磨性得到很大提高。如表 3-1-22 所示，玻璃纤维增强聚醚砒的磨损量仅为未增强的 1/10 左右，而且比结晶性工程塑料尼龙 66 的磨损量还小。

聚醚砒的热变形温度为 203℃（负荷 1.82MPa），长期使用温度为 180℃；30%玻璃纤维增强的聚醚砒，热变形温度可提高到 216℃（负荷 1.82MPa），长期使用温度可达 200℃。

聚砒类工程塑料具有优良的耐热水性和耐水蒸气性，玻璃纤维增强聚醚砒的耐热水性和耐水蒸气性更为突出。如表 3-1-23 所示，在 90℃ 的热水中，当负荷为 28.2MPa 时，未增强聚醚砒 19h 即发生开裂，而 30%玻璃纤维增强聚醚砒经 1 000h 也不发生开裂。

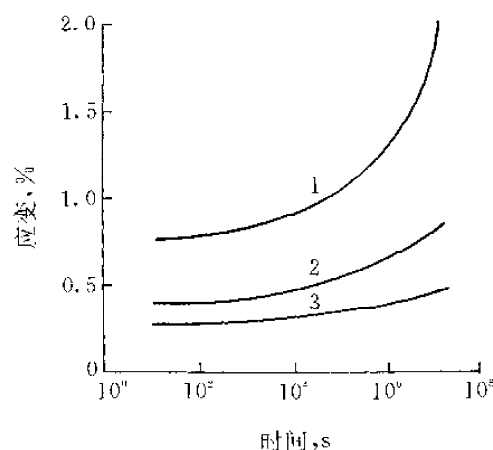


图 3-1-35 增强和未增强聚醚砒的拉伸蠕变曲线

1—未增强聚醚砒；2—20%玻纤增强聚醚砒；
3—30%玻纤增强聚醚砒

表 3-1-22 各类聚醚砒及尼龙 66 磨损量的比较

名 称	磨损量, g	名 称	磨损量, g
聚醚砒	0.013 9	30%玻纤增强聚醚砒	0.001 0
20%玻纤增强聚醚砒	0.001 5	尼龙 66	0.003 8

〔注〕 试验条件：线速度 69m/min，负荷 0.5MPa，时间 60min。

表 3-1-23 聚醚砒在负荷下的耐热水性(90℃热水)

名 称	负荷下的开裂时间, h		
	28.2MPa	35.2MPa	42.2MPa
30%玻纤增强聚醚砒	>1 000	>732	26
30%玻纤增强聚砒	>1 367	>497	16
未增强聚醚砒	19		
40%玻纤增强聚苯硫醚	130	87	

聚醚砜在宽广的温度范围内还具有优良的尺寸稳定性和低成型收缩率,玻璃纤维增强聚醚砜的尺寸稳定性和成型收缩率,比未增强聚醚砜更为优异(表 3-1-24)。

表 3-1-24 玻纤增强聚醚砜的尺寸稳定性

项 目	未增强	20%玻纤增强	30%玻纤增强
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	5.5	2.6	2.3
吸水引起的尺寸变化 65%RH, 平衡状态), %	0.15	0.12	0.10
成型收缩率, %			
流动方向	0.6~0.7	0.2~0.3	0.1~0.2
垂直方向	0.6~0.7	0.3~0.5	0.3~0.5

玻璃纤维增强聚醚砜的成型加工方法与聚醚砜基本相同,但在注射成型时,注射压力稍高于后者,成型工艺条件见表 3-1-25。

表 3-1-25 玻璃纤维增强聚醚砜注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度, $^\circ\text{C}$ (后部)	310~340	保持压力, MPa	60~80
(前部)	340~370	螺杆背压, MPa	5~10
喷嘴温度, $^\circ\text{C}$	340~370	螺杆转速, r/min	30~50
模具温度, $^\circ\text{C}$	120~150	成型周期, s	20~40
注射压力, MPa	120~160		

玻璃纤维增强聚醚砜主要用于对尺寸精度、强度、刚性、耐热性和阻燃性等有更高要求的电子电器零部件,如熔断器开关、集成电路支架和插座等。

四、聚醚砜复合材料

近年来,聚醚砜复合材料发展较快。这种复合材料的制造方法主要有如下两种:

① 由聚醚砜与玻璃纤维或碳纤维复合;

② 在聚醚砜中填充碳酸钙、硅酸钙、二氧化硅、玻璃球、高岭土、二氧化钛等无机填料。

玻璃纤维增强聚醚砜实际上也是一种复合材料,这在前面已专门论述。聚醚砜与碳纤维制成的复合材料,具有密度小、强度高、耐磨、耐候、耐燃、发烟量小等特点,广泛用于飞机、宇航、运输车辆和机械工业等领域。例如,可用作车辆和飞机的内装材料、热空气导管、各种齿轮、轴承保持架及其它机械零部件等。用无机填料制得的聚醚砜复合材料具有优异的耐热性,使用温度可达 220°C 以上,可加工成各种炊具。表 3-1-26 示出了日本三井东压化学公司生产的聚醚砜复合材料性能。其中 EXS-1 为碳纤维增强的聚醚砜复合材料;SCF-4030 为使用碳纤维和其它无机填料的聚醚砜复合材料。

表 3-1-26 聚醚砜复合材料的性能

项 目	EXS-1	SCF-4030
拉伸强度, MPa	148.0	112.7
拉伸弹性模量, GPa	5.59	

(续表)

项 目	EXS-1	SCF-4030
断裂伸长率, %	13	7
弯曲强度, MPa	220.5	175.4
弯曲弹性模量, GPa	13.23	10.19
悬臂梁冲击强度 (无缺口), J/m	50	90
热变形温度 (1.82MPa), °C	218	

五、聚砜类树脂合金

在未改性聚砜类树脂中掺混各种聚合物或共聚物而制得合金是改性的主要方法,近年来发展很快。这些合金品种主要有 PSF/ABS、PSF/PBT、PSF/PMMA/ABS、PSF/弹性体、PES/PTFE 和 PES/弹性体等。

(一) PSF/ABS 合金

PSF/ABS 合金是美国 Amoco 公司首先开发成功并已商品化的聚砜系合金之一,商品名称 Mindel A 系列。该合金除具有优良的耐冲击韧性、耐热水性、尺寸稳定性之外,还具有可电镀性特点,即可以采用 ABS 树脂的电镀工艺进行电镀。PSF/ABS 合金已通过美国药物和食品管理机构的认可。

PSF/ABS 合金主要用于医疗及食品工业领域,如制造医疗器材及食品机械零部件等。还适合制造在热水环境中使用的水龙头、配管等。还可用于制造门把手、照明器具等。

表 3-1-27 示出了 Mindel A-670 PSF/ABS 合金的性能。

表 3-1-27 PSF/ABS 合金的性能

项 目	Mindel A-670	项 目	Mindel A-670
相对密度	1.13	弯曲弹性模量, GPa	2.16
吸水率 (23°C, 24h), %	0.25	悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	381
成型收缩率, %	0.7	热变形温度 (1.82MPa), °C	149
拉伸强度, MPa	50.0	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	6.5
断裂伸长率, %	75	介电强度, kV/mm	17
拉伸弹性模量, GPa	2.16	介电常数 (10^3 Hz)	3.3
弯曲强度, MPa	82.3	介质损耗角正切 (10^3 Hz)	0.006

(二) PSF/PBT 合金

PSF/PBT 合金由美国 Amoco 公司开发成功并商品化,商品名称 Mindel B 系列。其特点是兼具非结晶性树脂的低翘曲性和结晶性树脂的耐化学药品性。

PSF/PBT 合金的机械性能和电性能与 30%玻璃纤维增强 PBT 相当,但其成型后的翘曲程度仅为 30%玻璃纤维增强 PBT 的 1/3 左右。对一般溶剂而言,它还显示了优良的耐应力开裂性。

PSF/PBT 合金具有低翘曲率,高介电强度,低介电损耗等特点,在设计用于高周波数或高速回路的电子电器零件时,这些特点是首先应予以考虑的要素。此外,即使在高温和高湿条件下,这些特点也能充分显示出来。近年来,PSF/PBT 合金已用于制造 CD 或 CD-ROM

的光传感器零件。由于解决了翘曲问题, Mindel B-322 已用于制造电器设备的连接器。

表 3-1-28 示出了 Mindel B PSF/PBT 合金的性能。

表 3-1-28 PSF/PBT 合金的性能

项 目	Mindel B-322	Mindel B-430
相对密度	1.47	1.52
吸水率 (23℃, 24h), %	0.25	0.14
成型收缩率, %	0.3	0.2
拉伸强度, MPa	102.9	121.5
断裂伸长率, %	2.5	2.5
拉伸弹性模量, GPa		8.92
弯曲强度, MPa	158.8	185.2
弯曲弹性模量, GPa	6.86	9.41
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	54	100
热变形温度 (1.82MPa), °C	160	166
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0
介电强度, kV/mm	20	
介电常数 (10 ³ Hz)	3.7	
介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	0.003	
体积电阻率, Ω·cm		>10 ¹⁵

(三) PSF/PMMA/ABS 合金

Ucardel P-4174 由美国 Union Carbide 公司开发成功, 它是聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯和 ABS 的共混物。这种合金与未改性的双酚 A 型聚砜相比, 熔体流动性高 4 倍, 可在 260~340℃ 的温度范围内成型加工, 耐溶剂性能明显提高, 而且成本下降。但是它的耐热性不及未改性聚砜, 一般只能在 -143~120℃ 温度范围内长期使用。

Ucardel P-4174 为白色不透明树脂, 相对密度较小 (1.20~1.22)。在 121℃ 热老化 1 000h 后, 仍能保持原来的拉伸强度, 但冲击强度下降 50%。它在 121℃, 连续载荷作用下的蠕变量很低。表 3-1-29 列举了 Ucardel P-4174 的性能。

表 3-1-29 PSF/PMMA/ABS 合金的性能

项 目	Ucardel P-4174	项 目	Ucardel P-4174
相对密度	1.20~1.24	对自身	0.20
吸水率 (23℃, 24h), %	0.2~0.3	维卡软化点, °C	160
成型收缩率, %	0.7~0.8	热变形温度 (1.82MPa), °C	143~150
拉伸强度, MPa	55.4~62.3	介电常数 (50%RH, 23℃)	
断裂伸长率, %	20~80	60Hz	3.22
拉伸弹性模量, GPa	2.31~2.45	10 ³ Hz	3.18
弯曲强度, MPa	89.7~98.1	10 ⁶ Hz	2.88
弯曲弹性模量, GPa	2.58~2.94	介质损耗角正切 (50%RH, 23℃)	
压缩强度, MPa	78.5	60Hz	0.009
压缩弹性模量, GPa	2.48	10 ³ Hz	0.009
洛氏硬度	L90	10 ⁶ Hz	0.010
静摩擦因数 (干态)		体积电阻率 (50%RH, 23℃), Ω·cm	1.6×10 ¹⁶
对钢	0.10	耐电弧性, s	66

Ucardel P-4174 还具有优良的耐热水性和耐化学药品性。当载荷为 3.5MPa 时, 它在

93℃热水中浸渍 2 500h,性能无明显下降。表 3-1-30 列举了 Ucardel P-4174 的耐化学药品性。由表可知,Ucardel P-4174 对有机溶剂具有优异的抵抗性。

表 3-1-30 聚砜合金 Ucardel P-4174 的耐化学药品性

化学药品名称	应力,MPa	温度,℃	浸入时间	影响情况
有机溶剂				
丙酮	27.6	23	10min	无
醋酸乙酯	27.6	23	5min	无
三氯乙烯	27.6	23	5min	无
四氯化碳	20.7	23	5min	无
丁酮	27.6	23	10min	无
甲苯	27.6	23	5min	无
四氯乙烯	27.6	23	5min	无
1, 1, 1-三氯乙烷	27.6	23	5min	无
二甲苯	6.9	23	5min	无
工业洗涤剂				
GF4000	20.7	23	5min	开裂
Loctite E	20.7	23	5min	开裂
去污及洗涤助剂				
Ivory Flabes (6%)	27.6	93	24h	无
Finish (6%)	27.6	93	24h	无
Cascade (6%)	13.8	93	24h	无
汽车及飞机燃料				
甲醇	27.6	23	10min	无
甲醇	27.6	50	1h	无
乙二醇 (防冻及冷却剂)	27.6	93	1h	无
燃料 (Amoco Hi Test)	13.8	23	10min	无
汽油	20.7	23	10min	开裂
润滑油 (Mobil Oil)	27.6	121	1h	无

Ucardel P-4174 聚砜合金在成型前必须进行预干燥,以避免制品产生气泡、表面出现花纹。干燥条件为 120℃, 3h;或 135℃, 2h。它主要采用注射法成型加工。用柱塞式注射机时,注射量应为加料量的 40%~60%,而螺杆式注射机为 30%~75%。料筒温度为 260~315℃,模具温度为 80~93℃。

(四) PSF/弹性体合金

聚砜与乙烯-丙烯酸酯弹性体共混制得的合金,可显著提高聚砜的抗冲击性能,但其刚性和耐热性则有所降低。表 3-1-31 示出了聚砜/乙烯-丙烯酸酯弹性体合金的性能。

表 3-1-31 聚砜/乙烯-丙烯酸酯弹性体合金的性能

组成比 (聚砜:弹性体),%	缺口冲击强度,J/m	弯曲弹性模量,GPa	热变形温度 (1.82MPa),℃
100:0	70	2.6	175
95:5	180	2.5	172
90:10	170	2.3	167
75:25	220	2.1	162
60:40	880	1.5	118

(五) PES/PTFE 合金

由聚醚砜与聚四氟乙烯共混制得的聚合物合金可显著提高聚醚砜的耐摩擦磨损性能。日本住友化学工业公司开发成功并已商品化的 PES 2010F 和 2020F,就是分别在聚醚砜中共混 10%和 20%聚四氟乙烯的产物。表 3-1-32 列举了 PES/PTFE 合金的摩擦因数,并和聚醚砜进行了比较。表 3-1-33 列举了 PES/PTFE 合金的耐磨性,并和聚醚砜及其它工程塑料进行了比较。从表中可知,PES/PTFE 合金的耐摩擦磨损性能不但优于聚醚砜和玻璃纤维增强聚醚砜,而且其耐磨损性还优于聚苯硫醚和聚甲醛之类高耐磨性工程塑料。

表 3-1-32 PES/PTFE 合金的摩擦因数

名 称	滑动速度, m/min	载荷,MPa					
		0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
PES 2010F	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	20	0.2	0.2				
PES 2020F	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
未增强聚醚砜	1	0.7	0.6	0.6			
20%玻纤增强聚醚砜	1	0.7	0.6	0.5			
	5	0.5	0.5	0.5			
30%玻纤增强聚醚砜	5	0.8					

表 3-1-33 PES/PTFE 合金的耐磨性

载荷,MPa	摩擦速度,m/min	磨损量,mg					
		PES 2010F	PES 2020F	未增强 聚醚砜	30%玻纤增强 聚醚砜	聚苯硫醚 (R-4)	聚甲醛
0.63	56	2	2	8	5	2	2
	118	2	2	9	6	2	15
	262	3	3	18	18	16	17
1.26	56	2	2	11	15	3	4
	118	2	2	17	18	4	
	262	5	4		18		
1.89	56	2	2	13	16	3	5
	118	2	2				
	262	15	14				

(六) PES/弹性体合金

聚醚砜与乙烯-丙烯酸酯弹性体共混制得的合金,可显著提高聚醚砜的抗冲击性能,而其刚性和耐热性仅略有降低。这种合金的部分性能如表 3-1-34 所示。

表 3-1-34 聚醚砜/乙烯-丙烯酸酯弹性体合金的性能

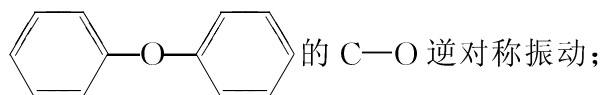
组成比 (聚醚砜 : 弹性体), %	缺口冲击强度, J/m	弯曲弹性模量, GPa	热变形温度 (1.82MPa), °C
100 : 0	87	2.7	203
90 : 10	150	2.6	194
75 : 25	200	2.0	189

第五节 聚砜类树脂分析方法

一、聚砜类树脂的红外吸收光谱

图 3-1-36 示出了聚砜的红外吸收光谱图。其主要吸收谱带及其归属如下：

1 275~1 200 cm^{-1}



1 242, 1 165 cm^{-1}

—SO₂— 的伸缩振动；

1 175~1 165 cm^{-1}

C(CH₃)₂ 的骨格振动。

其中,以 1 175~1 165 cm^{-1} 区域的吸收谱带为其特征吸收峰。

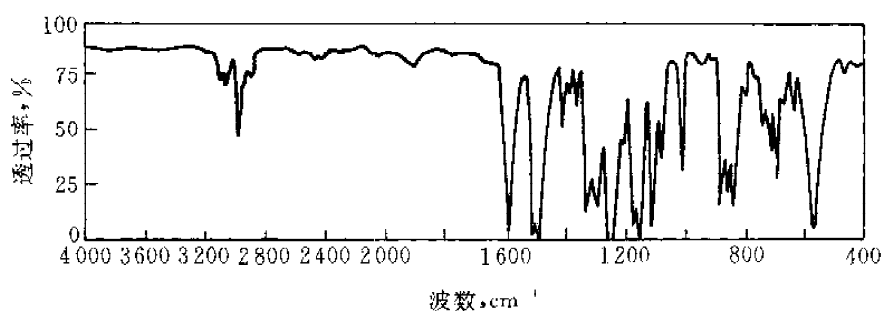


图 3-1-36 聚砜的红外吸收光谱[溶液铸膜(二氯甲烷)]

图 3-1-37 示出了聚醚砜的红外吸收光谱图,其主要吸收谱带及其归属如下：

1 240 cm^{-1}

芳香族醚键的 C—O 伸缩振动；

1 330, 1 150 cm^{-1}

—SO₂— 的伸缩振动；

1 600, 1 500, 1 190, 1 160 cm^{-1}

苯环的伸缩振动。

其中,SO₂ 的伸缩振动 (1 330 cm^{-1} 及 1 150 cm^{-1}) 和芳香族醚的 C—O 伸缩振动 (1 240 cm^{-1}) 为其特征吸收峰。

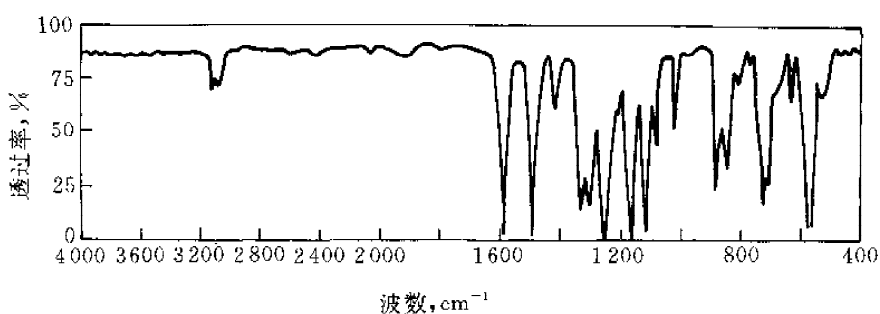


图 3-1-37 聚醚砜的红外吸收光谱[溶液铸膜(二氯甲烷)]

聚砒类树脂之间的识别,可以利用它们的耐热性差异而方便地加以区分。例如,如果依据 DSC 法测得它们的玻璃化温度 T_g ,则可以利用表 3-1-35 示出的数据加以区分。

表 3-1-35 聚砒类树脂的玻璃化温度 T_g

树 脂 名 称	$T_g, ^\circ\text{C}$
聚 砒	190
聚醚砒	225
聚芳砒	285

二、聚砒分子量的测定

【方法要点】

将聚砒试样溶解在氯仿中制得试样溶液。采用稀释型常温乌氏粘度计,在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温度下测得溶剂和试样溶液的流经时间,求出聚砒稀溶液的特性粘度 $[\eta]$,进而求出聚砒的重均分子量 M_w 。

【试剂与仪器】

- 1) 氯仿:分析纯。
- 2) 粘度计:稀释型常温乌氏粘度计(参见图 2-3-48)。
- 3) 恒温水槽:恒温温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- 4) 秒表:分度值 0.1s。
- 5) 容量瓶:25mL。
- 6) 针筒:50mL。
- 7) 玻璃砂芯漏斗:2 号烧结玻璃。

【试样溶液的配制】

称取试样 0.125g (准确至 0.2mg)置于 25mL 容量瓶中,注入 15mL 氯仿溶解,待试样完全溶解之后,放入 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中恒温 30min 左右,然后用已恒温好的氯仿溶剂稀释至刻度,摇匀待测。

【测定步骤】

1) 将约 10mL 氯仿经 2 号玻璃砂芯漏斗,从管 1 滤入粘度计中,恒温 10min,并待气泡消失。紧闭管 3 上的乳胶管,用针筒通过管 2 的乳胶管将液体抽入 C 球,待液体升至 D 球约一半时,停止抽吸液体。取下针筒,放开管 3 上的乳胶管,让液体自由下落,当液面下降到刻线 m_1 时启动秒表,至刻线 m_2 时停止秒表,记录时间。启动和停止秒表时,液体弯月面的最低点应与刻线相切。重复测定三次,两次重复测定数值的差值不得超过 0.2s,取其算术平均值,得 t_0 。

2) 弃去粘度计中的溶剂,用移液管经 2 号砂芯漏斗将待测溶液的一半加入粘度计中,用针筒将该溶液在 C 球吸上、放下三次,抽去该溶液,加入另一半待测溶液,按上述操作测得溶液的流经时间 t 。

【结果计算】

比浓粘度按式 (3-1-1)计算:

$$\eta_{sp} C = \frac{t - t_0}{t_0 C} \quad (8-1-1)$$

特性粘度 $[\eta]$ 可以由几个浓度的比浓粘度 $\eta_{sp} C$ 对浓度 C 作图, 通过各点作直线, 外推至 $C \rightarrow 0$ 求得 (参见图 2-4-37)。

特性粘度 $[\eta]$ 和重均分子量 M_w 的关系式如下:

$$[\eta] = 1.84 \times 10^{-4} \times M_w^{0.740} \quad (8-1-2)$$

三、聚砜端羟基测定

【方法要点】

聚砜端羟基与四氯化钛反应发色, 在可见光谱 440nm 处呈现特征吸收峰, 并且端羟基含量与吸收值成正比。由工作曲线求得羟基含量。

【仪器与试剂】

① 分光光度仪。

② 四氯化钛溶液: 向 100mL 容量瓶中充入高纯度氮气, 滴入 0.5mL 冰醋酸, 注入 4mL 分析纯四氯化钛, 用氯仿稀释至刻度, 摇匀。

③ 乙醇溶液: 向 100mL 容量瓶中加入 6mL 无水乙醇, 用氯仿稀释至刻度, 摇匀。

【工作曲线的绘制】

向 25mL 容量瓶中分别加入含标准羟基为 0.015~0.020mg/mL 的氯仿溶液 (用双酚 A 纯品配制) 0, 1, 2, 3, 4 和 5mL, 补加纯氯仿至约 10mL, 摇匀。加入四氯化钛溶液 10mL, 摇匀后再加乙醇溶液 4mL, 用氯仿稀释至刻度, 摇匀, 置 10mm 比色池中, 测波长 440nm 处的消光值, 绘制消光值与浓度关系的工作曲线。

【测定步骤】

准确称取 25~26mg 聚砜样品, 置于 25mL 容量瓶中, 以 10mL 氯仿溶解, 加入 10mL 四氯化钛溶液, 摇匀, 继加 4mL 乙醇溶液, 并用氯仿稀释至刻度, 摇匀。在与绘制工作曲线相同的条件下测定溶液的消光值, 并由工作曲线求羟基含量。

【结果计算】

聚砜羟基含量 x_{OH} 可由式 (8-1-3) 计算:

$$x_{OH} = \frac{C}{10m} \quad (8-1-3)$$

式中: x_{OH} ——聚砜样品羟基含量, %;

C ——由工作曲线查得的羟基含量, μg ;

m ——样品质量, mg。

【注意事项】

① 不宜在湿度高的条件下测定, 因四氯化钛对湿度极为敏感。

② 发色液应在 1h 内测量消光值, 否则会褪色, 影响测量结果的准确度。

第二章 聚 酰 亚 胺

第一节 概 述

自 20 世纪中叶以来,宇航及超音速飞机等尖端技术获得了迅速发展,除了要用一般性能的合成材料外,还需大量使用具有高耐热性,同时又有优异综合性能的合成材料。为了适应这种需要,多年来,耐热性聚合物一直是人们研制开发的重要课题之一。其中特别引人注目的是在分子主链上含有稳定结构单元的五元和六元杂环聚合物。这类聚合物在分子结构上的特点是单体的键合处不是单键,而是形成一个含有氮、氧、硫等原子的杂环,如邻苯二酰亚胺环、苯并咪唑环、噁二唑环、三唑环和喹噁啉环等。这些杂环大大增加了分子主链的刚性和耐热性,成为目前有机高分子化合物中耐热性最好的品种。而在整个芳杂环聚合物中实现工业化生产而且形成较大产量的,至今仍只有聚酰亚胺一种。

聚酰亚胺 (polyimide, PI) 是分子主链中含有酰亚胺基团 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}- \end{array} \right]$ 的芳杂环聚合物。它是由芳香族二酐或偏苯三酸酐与芳香族二胺合成的一类聚合物。

一、发 展 简 史

1908 年,美国的 Jones 等人首次合成聚酰亚胺,但无法加工。20 世纪 40 年代,合成了含脂肪链的聚酰亚胺,但由于聚合物的热稳定性和耐水解性差,所以无法得到实际应用。一直到 20 世纪 50 年代末期,美国的 Du Pont 公司以芳香族二酐和二胺为原料,采用两步法合成工艺,并解决了加工问题之后,聚酰亚胺才取得了实质性进展。1961 年, Du Pont 公司以均苯四甲酸二酐和 4, 4'-二氨基二苯醚为原料,在世界上首先实现了聚酰亚胺的工业化生产,产品为均苯型聚酰亚胺,可制成薄膜 (商品名称 Kapton)、模塑料 (商品名称 Vespel) 和粘合剂等。此后,苏联、法国、瑞士、德国、日本等国的许多公司争相对聚酰亚胺进行研究开发,并先后实现了工业化生产,纷纷在市场上推出了自己的聚酰亚胺品牌。

均苯型聚酰亚胺具有优异的耐热性,但它不溶不熔,不能用通常热塑性塑料的成型方法加工,为了改善其性能,苏联和美国自 20 世纪 60 年代中期起进行了可熔性聚酰亚胺的开发。苏联采用二苯醚四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得了醚酐型聚酰亚胺;美国 Monsanto 公司采用苯酮四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得了酮酐型聚酰亚胺。

自 20 世纪 60 年代末期起还出现了一系列交联型聚酰亚胺,如法国 Rhône-Poulenc 公司开发成功的双马来酰亚胺,美国 Hughes Aircraft 公司和 Gulf Oil Chemical 公司开发成功的乙炔封端基聚酰亚胺,以及美国 TRW 公司开发成功的 NA 酸酐 (6-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐) 封端基聚酰亚胺等。

另外,还出现了许多聚酰亚胺的改性品种,如美国 Amoco Chemical 公司首先开发成功

的聚酰胺亚胺,美国 GE 公司开发成功的聚酯亚胺和聚醚亚胺等。

表 3-2-1 按工业化时间依次列举了国外聚酰亚胺的主要品种、生产公司及商品名称。

表 3-2-1 国外主要聚酰亚胺品种的工业化时间、生产公司和商品名称

工业化时间	种 类	生产公司	商品名称或牌号
1961 年	缩合型, 均苯型	Du Pont (美国)	Kapton (薄膜) Vespel (模压制品)
1967 年	缩合型, 醚酐型	苏联	Дфo (塑料)
1967 年	缩合型, 酮酐型	Monsanto (美国)	Skybond (层压制品、泡沫塑料、漆、粘合剂)
1968 年	交联型, 双马来酰亚胺	Rhône Poulenc (法国)	Kerimid (层压制品) Kinel (模塑料) H353 (增强制品)
1968 年	交联型, NA 酸酐封端	TRW (美国) Ciba-Geigy (瑞士)	P13N (层压制品)
1971 年	缩合型, 聚酰胺亚胺	Amoco (美国)	Torlon (塑料、层压制品、粘合剂、浇铸件)
1972 年	交联型, 单体现场聚合	Hughes Aircraft (美国)	PMR-15 (层压制品、复合材料)
1974 年	缩合型, 酮酐型	Upjohn (美国)	PI-2080 (模塑料、挤出制品、漆、粘合剂等)
1974 年	交联型, 乙炔封端	Hughes Aircraft (美国) Gulf Oil Chem. (美国)	Thermid HR-600 (层压制品、粘合剂)
1974 年	缩合型, 酮酐型	NASA Langley (美国) (国家宇航局兰利研究中心)	Larc-2, 3, 4 (层压制品、复合材料)
1979 年	缩合型, 氟酐型	Du Pont (美国)	NR-150 (层压制品、粘合剂)
1982 年	缩合型, 聚醚亚胺	General Electric (美国)	Ultem (注射和挤出制品、薄膜、模压制品、增强制品)

国内自 20 世纪 60 年代初期起,上海市合成树脂研究所、上海革新塑料厂、天津合成材料研究所、徐州造漆厂、哈尔滨绝缘材料厂、桂林电器科学研究所等单位进行了聚酰亚胺的研制,并投入了批量生产,目前年产量超过 200t。主要品种有均苯型聚酰亚胺薄膜 (H 薄膜),H 薄膜浸渍在氟-46 乳液中制得的 HF 复合薄膜,以及聚酰亚胺漆和模塑料等。此外,上海市合成树脂研究所和中科院长春应用化学研究所还进行了可溶性聚酰亚胺的开发研究。

聚酰亚胺作为芳杂环聚合物,在耐热性工程塑料中占有极为重要的地位,是迄今为止工程塑料中耐热性最好的品种之一,全世界聚酰亚胺的年生产量已超过 10kt。

二、分 类 方 法

聚酰亚胺是高分子化合物的一大类。根据分子结构、生产方法、性能、加工方法、用

途的不同,可分成很多类别,但并无统一的分类标准。目前多采用按分子结构和生产方法分类。

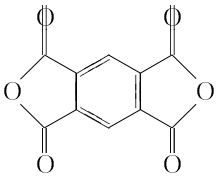
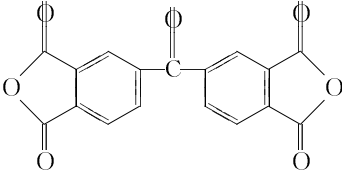
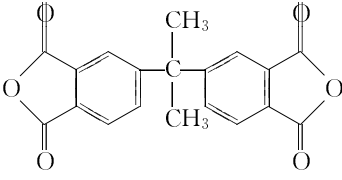
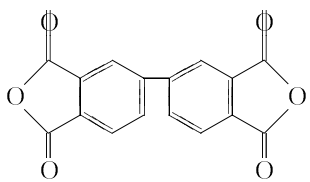
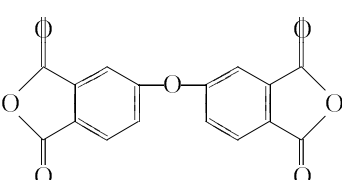
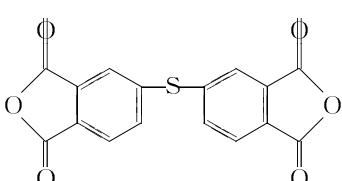
(一) 按分子结构分类

按分子结构聚酰亚胺可分为四类:第一类是芳环和亚胺环连接的聚合物;第二类是在二酐组分中含有杂原子的聚合物;第三类是在二胺组分中含有杂原子的聚合物;第四类是在二酐和二胺组分中含有杂原子的聚合物。

通过改变二酐和二胺的分子结构,可以在聚酰亚胺的分子主链中引入酰胺基、醚基、酮基、硫基、砜基和异丙撑基等,从而使聚酰亚胺在产品性能和加工方法等方面都有很大变化,制得各种新型的,具有优良性能和易加工的聚酰亚胺品种。

表 3-2-2 和表 3-2-3 分别示出了缩合型聚酰亚胺常用的二酐和二胺。

表 3-2-2 缩合型聚酰亚胺常用的二酐

化 学 名 称	结 构 式
均苯四甲酸二酐 (PMDA)	
苯酮二酐 (BTDA)	
2,2-双(3,4-二甲酸苯二酐)丙烷	
3,3',4,4'-联苯四酸二酐 (BPDA)	
双(3,4-二甲酸苯二酐)醚 (ODPA)	
双(3,4-二甲酸苯二酐)硫醚	

续表)

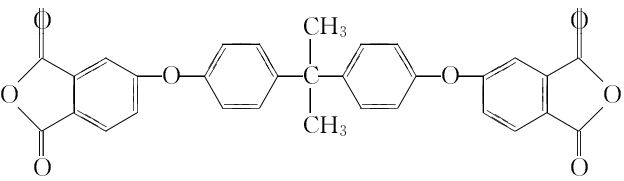
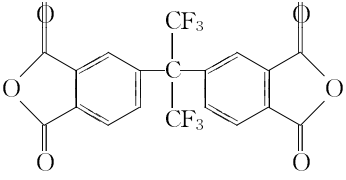
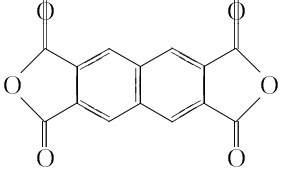
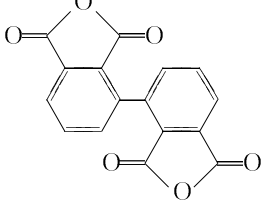
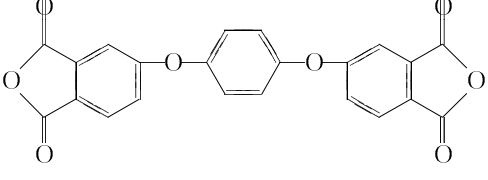
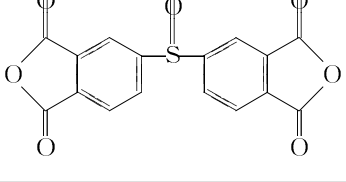
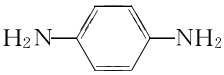
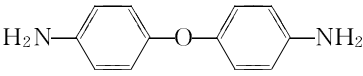
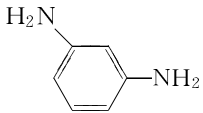
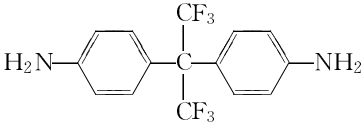
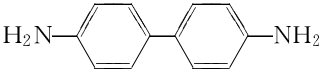
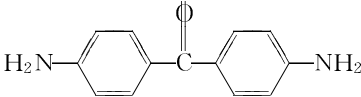
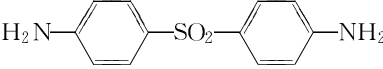
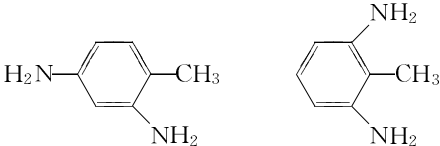
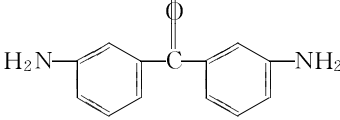
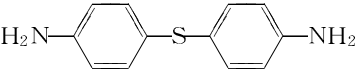
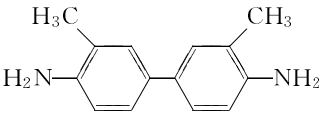
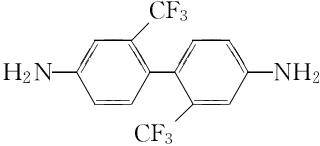
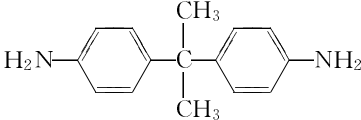
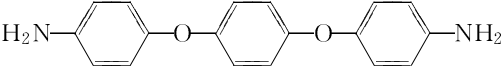
化 学 名 称	结 构 式
双酚 A 二醚二酐	
2, 2-双 (3, 4-二甲酸苯二酐)六氟丙烷 (6FDA)	
2, 3, 6, 7-萘四酸二酐	
2, 2', 3, 3'-联苯四酸二酐	
氢醌二醚二酐	
双 (3, 4-二甲酸苯二酐)亚砷	

表 3-2-3 缩合型聚酰亚胺常用的二胺

化 学 名 称	结 构 式
对苯二胺	
4, 4'-二氨基二苯醚	
间苯二胺	

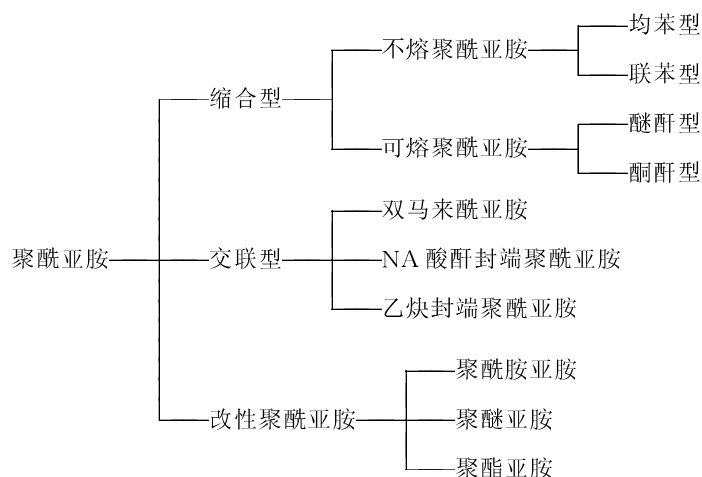
(续表)

化 学 名 称	结 构 式
2, 2-双 (4,-氨基苯)全氟丙烷	
4, 4'-二氨基联苯	
4, 4'-二氨基二苯酮	
4, 4'-二氨基二苯砜	
2, 4-和 2, 6-二氨基甲苯	
3, 3'-二氨基苯酮	
4, 4'-二氨基二苯硫醚	
3, 3'-二甲基联苯二胺	
2, 2'-二全氟甲基联苯二胺	
4, 4'-异亚丙基二苯胺	
1, 4-双 (对氨基苯氧基)苯	

(二) 按生产方法分类

聚酰亚胺按生产方法的分类见表 3-2-4。按生产方法聚酰亚胺可分为缩合型和交联型两大类。聚酰胺亚胺、聚醚亚胺等虽然也属于缩合型聚酰亚胺,但它们是聚酰亚胺的重要改性品种,故另行列出。

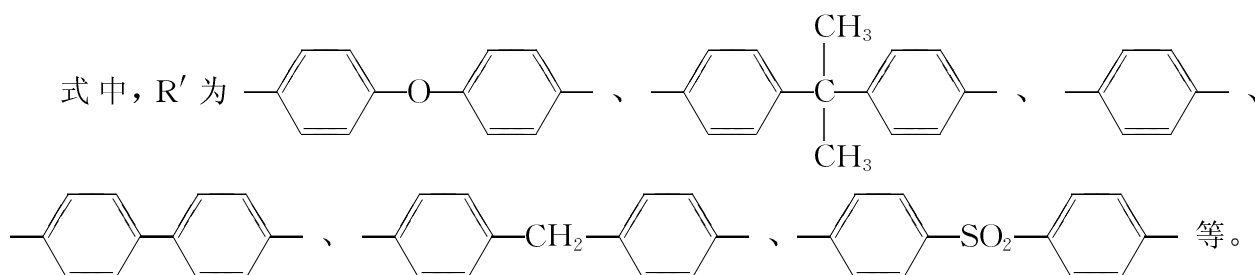
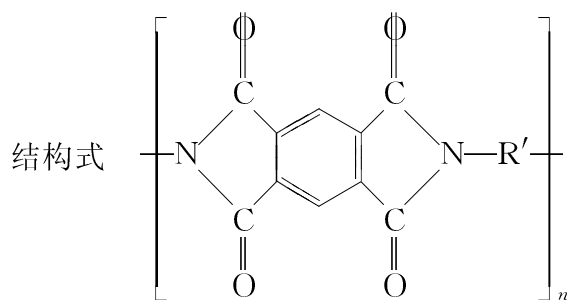
表 3-2-4 聚酰亚胺按生产方法分类表



第二节 均苯型聚酰亚胺

中文名称 均苯型聚酰亚胺

英文名称 polypyromellitimide, 缩写代号 PI

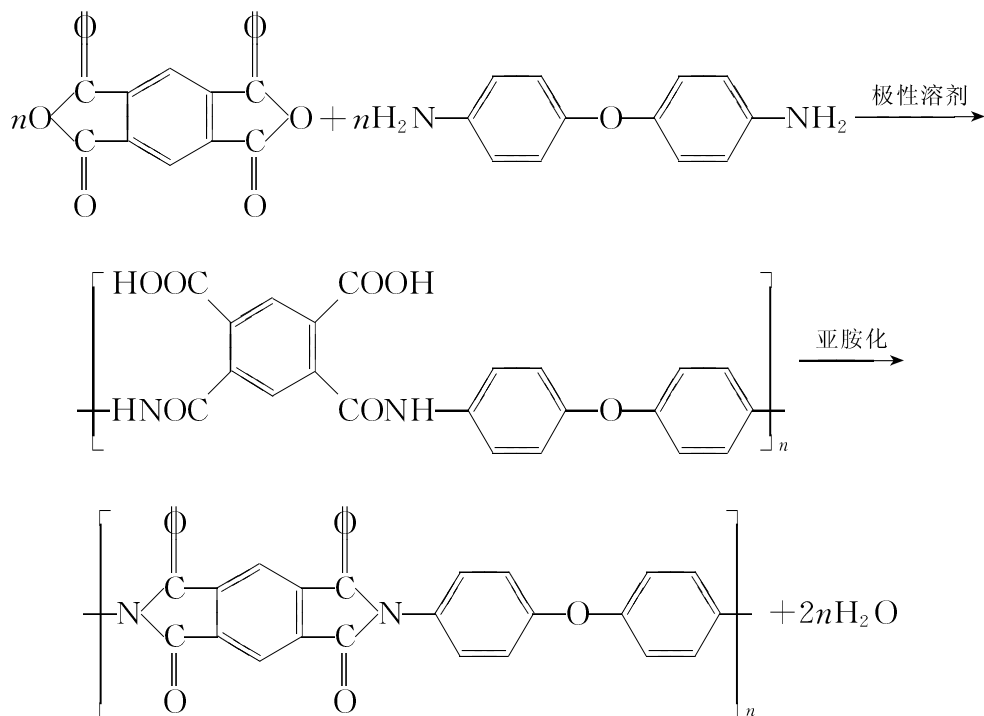


(一) 生产方法

均苯型聚酰亚胺是缩合型不溶性聚酰亚胺的主要代表,是聚酰亚胺中最早实现工业化的品种。它是由均苯四甲酸二酐和各种芳香族二胺在极性溶剂中经缩聚和亚胺化两步反应而制得的聚合物。其中以均苯四甲酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚为原料制得的聚合物为最重要,而上述方法也为目前各国工业化生产所广泛采用。常用的极性溶剂有二甲基甲酰胺

DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、二乙基甲酰胺、二甲基亚砷、吡啶、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮等,其中又以 DMAC 为最常用。

反应式如下:



两步法生产工艺:

1. 缩聚

首先将二苯醚二胺在室温下溶解于 DMAC 中,然后将均苯四甲酸二酐以固体形式分批加到二胺溶液中,在室温到 75℃ 下反应,合成聚酰胺酸。聚酰胺酸溶解在 DMAC 中,形成的聚酰胺酸溶液,可用作漆、涂膜和制成模塑粉,解决了加工问题,使聚酰亚胺有了实用价值。

2. 亚胺化

聚酰胺酸转化成聚酰亚胺,有热转化和化学转化两种方法。

热转化是最常用的亚胺化方法。将已除去溶剂、制成粉末或薄膜等形态的聚酰胺酸,在惰性介质、真空或空气中,以一定速度升温进行热处理,使聚酰胺酸脱水环化而成聚酰亚胺。热处理温度一般控制在 300~400℃ 范围内。如果在聚酰胺酸中添加一定数量的三乙胺、二甲基月桂胺、三丁胺等叔胺,可加快亚胺化速度。

化学转化法是采用醋酸酐、丙酸酐、丁酸酐等脱水剂处理聚酰胺酸以实现亚胺化。在化学亚胺化过程中,分子量不变化,机械性能也不变化。用于模塑粉的生产,能得到高分子量、高机械性能的聚酰亚胺制品。

(二) 性能

均苯型聚酰亚胺的分子主链中不仅含有由杂原子氮所组成的五元杂环,而且含有刚性很大的芳环,是一种半梯形的环链聚合物,因而它具有许多特殊的性能,如优异的耐热性,在高低温下优良的机械性能、介电性、耐辐射性、阻燃性和耐磨性等。

表 3-2-5 和表 3-2-6 分别示出了 Du Pont 公司生产的均苯型聚酰亚胺模塑料 Vespel 和薄膜 Kapton 的性能。

表 3-2-5 均苯型聚酰亚胺模塑料 Vespel 的性能

项 目	SP-1 (100%树脂)	SP-21 (填充 15%石墨)	SP-22 (填充 40%石墨)
相对密度	1.43	1.51	1.65
吸水性 (23℃, 24h), %	0.24	0.19	0.14
洛氏硬度 (M)	92~102	82~94	68~78
拉伸强度, MPa			
23℃	89.6	62.1	52.4
250℃	45.5	41.4	29.0
316℃	35.9	34.5	24.1
伸长率, %			
23℃	7~9	4~6	2~3
250℃	6~8	3~5	1~2
弯曲强度, MPa			
73℃	117	103	89.6
316℃	62.1	55.3	48.3
弯曲弹性模量, GPa			
23℃	3.10	3.72	5.17
250℃	2.00	2.55	3.65
316℃	1.79	2.24	3.17
压缩强度, MPa			
23℃	> 276	221	124
150℃	> 207	145	103
250℃	> 138	90	83
冲击强度 (缺口), J/m	53.3	26.7	
泊松比	0.41	0.41	
磨损量 (无润滑), mm/1000h			
在氮气中	0.25~0.38	0.10	
在空气中	6.4~30	2.3	
摩擦因数 (稳定状态, 无润滑)			
在氮气中	0.04~0.09	0.06~0.08	
在空气中	0.29	0.24	0.03
在真空中		0.12	0.09
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$			
-62~23℃	4.0~5.0	2.2~4.7	
23~150℃	4.5~5.2	3.8~5.9	2.3~5.9
150~300℃	5.4~6.8	4.5~7.2	2.9~8.6
热导率 (40℃), W/(m·℃)	0.33~0.37	0.68~1.02	1.21~2.22
比热容, kJ/(kg·℃)	1.13		
载荷变形 (3.8MPa, 50℃), %	0.14	0.10	
热变形温度 (1.82MPa), °C	~360		
介电常数			
0.1MHz, 23℃	3.4	7.6	
0.1MHz, 265℃	3.0		
介质损耗角正切			
0.1MHz, 23℃	5×10^{-3}		
0.1MHz, 265℃	1×10^{-3}	4×10^{-3}	
介电强度, kV/mm			
短时间, 2mm 厚	22.4	10.0	
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{16} \sim 10^{17}$	1.5×10^{15}	
表面电阻率, Ω	$10^{15} \sim 10^{16}$		

表 3-2-6 均苯型聚酰亚胺薄膜 Kapton 的性能(25 μm)

项 目	25℃	200℃
相对密度	1.42	
拉伸强度, MPa	172	117
伸长 5% 的应力, MPa	90	55
极限伸长率, %	70	90
拉伸弹性模量, GPa	3.0	1.8
耐折性 (MIT), 次	10 000	
撕裂强度初始值, N/mm	1 970	
玻璃化温度, °C	385	
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	2.0	
收缩率 (250℃, 30min)	0.3	
氧指数, %	37	
介电常数 (10^3Hz)	3.5	3.0
介电损耗 (10^3Hz)	0.003	0.002
体积电阻率 (50%RH), $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{18}	10^{14}

1. 物理机械性能

均苯型聚酰亚胺的相对密度为 1.43 左右, 不加填料时的吸水性与其它热固性塑料相似, 在 23℃ 水中浸渍 24h, 吸水率为 0.24%; 50℃ 水中浸渍 48h 为 0.72%; 在 50%RH 下的平衡吸水率为 1.0%~1.3%。伴随着吸水的尺寸变化较小, 约为 0.1%~0.2%, 但在水中长期煮沸后的最大吸水率可达 3%, 此时的尺寸变化率为 0.6%。均苯型聚酰亚胺在高温高真空下具有极低的透气性, 在 260℃、 10^{-5}Pa 下的透气率小于 $10^{-10}\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

均苯型聚酰亚胺在高温及低温下均有较高的强度和模量。特别是在高温条件下, 强度保持率高, 在 250℃ 的拉伸强度保持率在 50% 以上, 是高分子合成材料中高温机械强度最好的品种之一。图 3-2-1 和图 3-2-2 分别示出了均苯型聚酰亚胺拉伸强度、弯曲弹性模量与温度的关系。

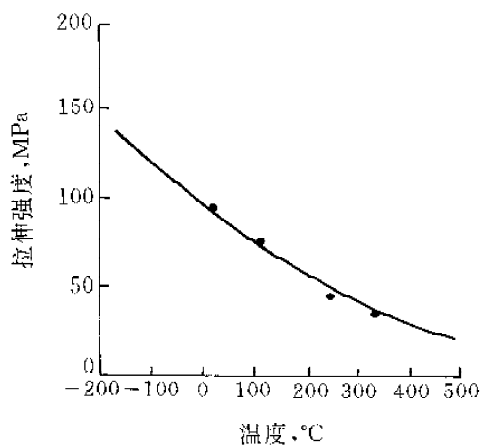


图 3-2-1 均苯型聚酰亚胺拉伸强度与温度的关系

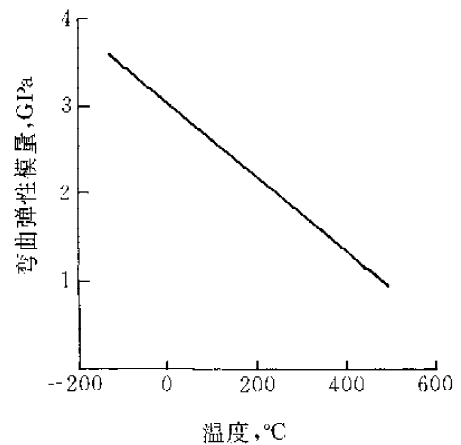


图 3-2-2 均苯型聚酰亚胺弯曲弹性模量与温度的关系

均苯型聚酰亚胺的耐摩擦磨损性能优良。由于它是不熔的, 极限 PV 值仅受摩擦速率限制。在惰性介质中, 在高载荷和高速下的磨损量极小。

2. 热性能

均苯型聚酰亚胺的分子结构中,除芳香环和芳杂环外,只有两种单键(碳-氮键和碳-氧键),这两种单键又都具有较高的键能,氧原子和氢原子都和相邻的苯环形成牢固的共轭体系,因而具有很高的热稳定性。

均苯型聚酰亚胺在空气中的长期使用温度为 260°C ,在无氧气存在的环境中长期使用温度高达 300°C 以上。在 300°C 氮气中,经 1 000h 后其拉伸强度下降甚微。它在 250°C 空气中,失重可忽略不计;在 400°C 空气中经 200h 后,失重小于 30%。

3. 耐辐照性能

均苯型聚酰亚胺的耐辐照性能在高分子合成材料中属于最好的一类。通常经 10^7Gy 的 γ 射线照射,强度和模量保持不变。均苯型聚酰亚胺薄膜,经 10^8Gy 的 γ 射线照射后,颜色变深,但耐热氧化性能更好,分解温度保持不变,可能与辐射形成的交联反应有关。

均苯型聚酰亚胺薄膜耐中子辐照性能也很好。在 75°C 下,经 3×10^{18} 中子 cm^2 照射后,性能没有变化。经 1.4×10^{19} 中子 cm^2 照射后,仅色稍变深。

聚酰亚胺耐辐照的原因,一方面由于在辐照过程中,聚酰亚胺断链和交联反应同时进行,而且交联反应速率比断链反应速率快;其次是辐射分解产物能重新结合。

4. 电性能

均苯型聚酰亚胺分子结构中,虽然含有相当数量的极性基团(如羰基、亚胺基、醚基),但其电性能,特别是高温下的电性能,却比同样具有这些极性基团的聚酰胺、聚碳酸酯和聚酯等工程塑料好。这是因为聚酰亚胺的极性基团,如羰基和胺基通常都被纳入芳杂环中,极性活动受到束缚;且羰基都是对称存在,互相抵消;醚键氧原子与相邻苯环形成共轭体系,极性活动也受到限制。另外,由于均苯型聚酰亚胺分子所具有的刚性和较高的玻璃化温度,使其在较宽的温度范围内偶极损耗很小,因此电性能十分优良。

与其它工程塑料相比,聚酰亚胺具有最好的耐电晕性。通常耐电晕性主要取决于两种化学反应:活性氧原子的氧化分解和臭氧、氢氧化物的氧化反应。而聚酰亚胺分子中的亚胺结构和芳环,对这些反应都具有很大的抵抗性,因此耐电晕性也就显得十分突出。

图3-2-3和图3-2-4分别示出了均苯型聚酰亚胺的介电常数、体积电阻率与温度的关

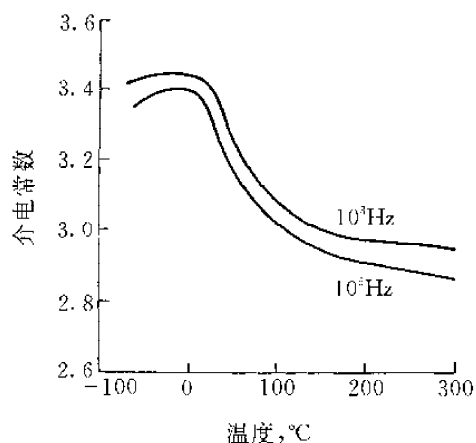


图 3-2-3 均苯型聚酰亚胺介电常数与温度的关系

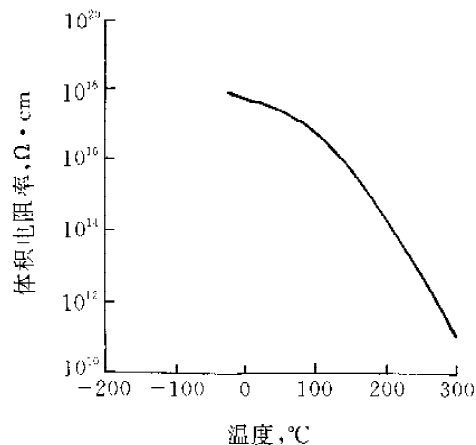


图 3-2-4 均苯型聚酰亚胺体积电阻率与温度的关系

系。从图中可知,均苯型聚酰亚胺的介电常数在 $-70\sim 10^{\circ}\text{C}$ 内,随温度的升高有所增大,以后即随之减小,属于中频介质材料。均苯型聚酰亚胺的体积电阻率随温度的升高而减小,但即使在 300°C 这样的高温下,其体积电阻率仍有 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 这样高的数值。它的介质损耗角正切随温度的变化不大,一般在 $0.001\sim 0.005$ 的范围内。

5. 耐化学药品性

均苯型聚酰亚胺分子中最薄弱的亚胺环中的碳-氮键受到五元芳香环的保护,因此它的化学稳定性大大超过具有相同碳-氮键的聚酰胺和聚氨酯。

均苯型聚酰亚胺几乎不溶于所有的有机溶剂,但是不耐碱。它在强碱水溶液中水解破坏,高温能加速降解反应。通常,它能耐稀酸,但在浓硫酸和发烟硝酸等强氧化剂作用下,会发生氧化降解。表 3-2-7 示出了均苯型聚酰亚胺的耐化学药品性。

表 3-2-7 均苯型聚酰亚胺的耐化学药品性

化学药品名称	温度, $^{\circ}\text{C}$	浸渍时间,h	拉伸强度保持率,%
甲酚	204	1 000	75
邻二氯苯	180	1 000	100
二乙酮	99	1 900	100
乙醇	99	1 900	100
硝基苯	215	1 000	85
过氯乙烯	99	1 900	100
甲苯	99	1 900	100
磷酸	120	1 000	100
润滑油	99	1 900	80
磷酸三甲酚	260	1 000	80
15%醋酸	99	1 900	20
38%盐酸	23	120	70
70%硝酸	23	120	40

(三) 规格

表 3-2-8 示出了上海市合成树脂研究所聚酰亚胺薄膜企业标准。

表 3-2-8 上海市合成树脂研究所聚酰亚胺薄膜企业标准

项 目	H 薄膜
外观	透明或半透明金黄色薄膜
拉伸强度,MPa	≥ 88
伸长率,%	≥ 40
表面电阻率, Ω	$\geq 10^{14}$
体积电阻率, $\Omega\cdot\text{cm}$	$\geq 10^{15}$
介电常数 (10^6 Hz)	2~4
介质损耗角正切 (10^6 Hz)	10^{-3}
介电强度,kV/mm	≥ 120
剥离强度,g/2.5mm	≥ 6

(四) 成型加工

均苯型聚酰亚胺因其不溶不熔,加工困难,通常只能用粉末冶金方法由模塑粉压制塑料制品,或采用浸渍法或流涎法制成薄膜。此外,用玻璃布在聚酰胺酸溶液中浸渍后经热压成型可制得板材。

1. 模塑粉的生产方法

均苯型聚酰亚胺模塑粉的生产工艺分为聚酰胺酸的合成、化学亚胺化、分离、洗涤、溶剂回收等工序。典型的工艺流程见图 3-2-5。

由均苯四甲酸二酐和 4, 4'-二氨基二苯醚在 DMAC 中制得的聚酰胺酸溶液送至合成聚酰亚胺的反应釜中, 在脱水剂、催化剂、增溶剂、带水剂存在下, 加热回流, 进行化学亚胺化反应, 经 2~4h 反应后, 得到聚酰亚胺沉淀物, 经离心分离, 丙酮洗涤, 除去残留的低分子物, 然后将聚酰亚胺粉送至醋酐回流塔, 经进一步脱水环化处理和丙酮洗涤, 得到精制的聚酰亚胺模塑粉, 再经真空高温烘干, 包装备用。各种溶剂及脱水剂等, 在回收工序中分别回收并部分再用。

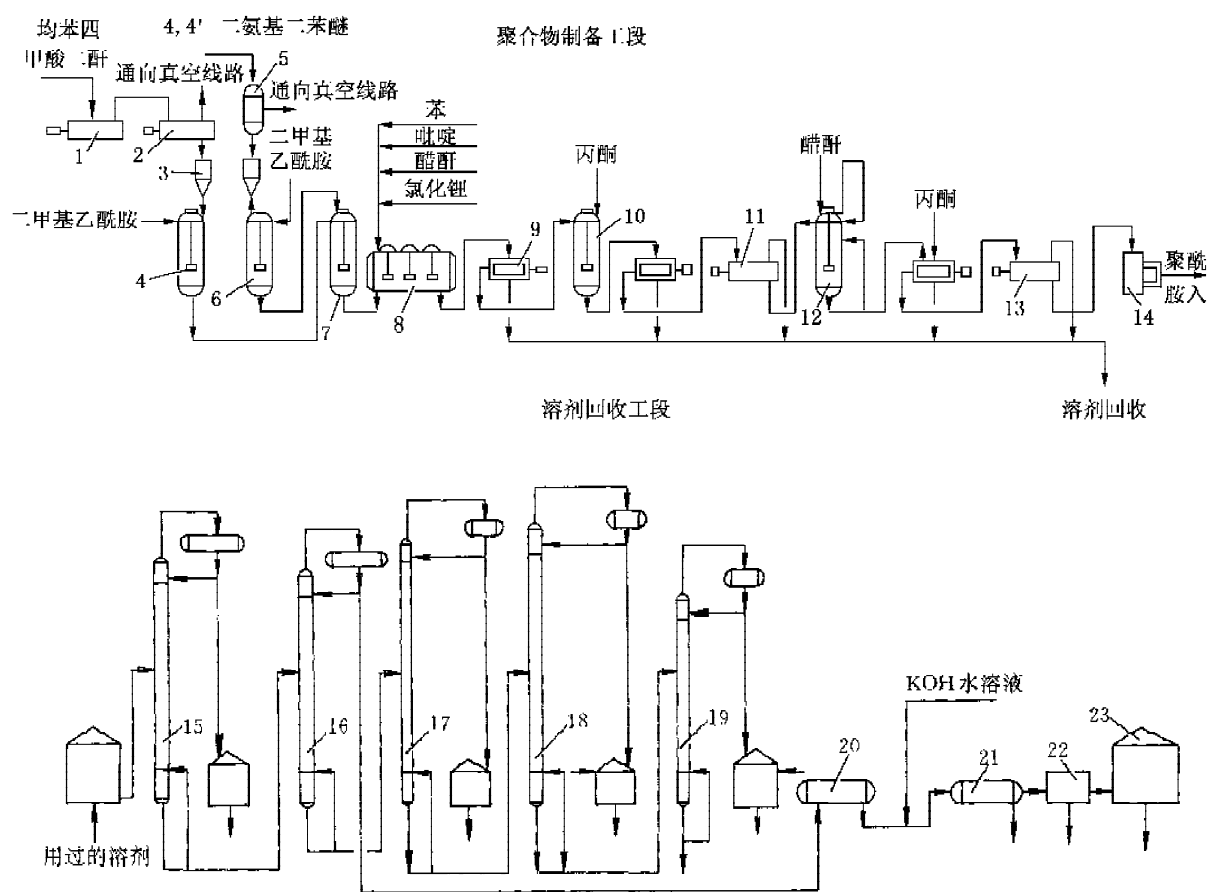


图 3-2-5 均苯型 PI 模塑粉生产流程

1—均苯四甲酸二酐升华器；2—均苯四甲酸二酐升华物收集器；3—称量料斗；4—均苯四甲酸二酐溶液的制备装置（2 台）；5—4, 4'-二氨基二苯醚的真空干燥装置；6—4, 4'-二氨基二苯醚溶液的制备装置（2 台）；7—制取聚酰胺酸的反应器（2 台）；8—合成聚酰亚胺的反应器（2 台）；9—离心机（2 台）；10—聚酰亚胺洗涤器；11—真空干燥器；12—用沸腾醋酐处理聚合物的装置（3 台）；13—聚合物热处理装置（3 台）；14—包装机；15—回收丙酮；16—回收苯+醋酐混合物；17—回收吡啶；18—回收醋酐；19—回收二甲基乙酰胺；20—沉淀池；21—倾析器；22—苯干燥器；23—苯容器

2. 模塑粉的模压成型

均苯型聚酰亚胺模塑粉软化点很高, 而且没有明显的熔点, 一般只能采用类似于粉末冶金的方法, 在高温高压下模压成型。

模压成型工艺是将均苯型聚酰亚胺模塑粉置于模具中, 在 10~14MPa 压力下, 30min 内升温至 450℃ 左右, 保温 10~20min, 增压至 100~140MPa, 并吹风冷却至 200℃ 左右脱模。

3. 薄膜的生产方法

均苯型聚酰亚胺薄膜的生产工艺是: 先制成聚酰胺酸, 然后经浸渍法或流涎法在高温下

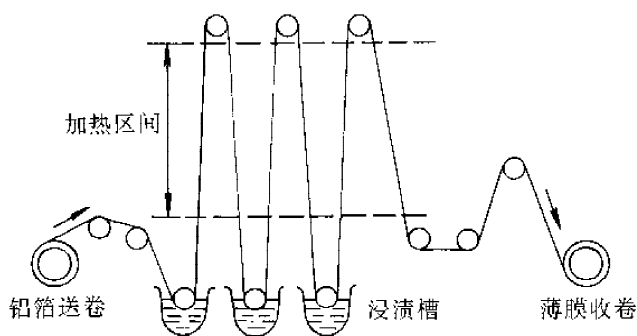


图 3-2-6 浸渍法生产均苯型聚酰亚胺薄膜工艺流程示意图

定放卷速度及浸渍槽的个数；经过浸渍的铝箔通过加热区间（ 190°C 左右）干燥，使溶剂蒸发；然后在 350°C 左右进行脱水亚胺化，一般经 $1\sim 2\text{h}$ 后完成，待冷却后将薄膜从基材铝箔上剥离即得成品。

浸渍法生产均苯型聚酰亚胺薄膜，工艺设备简单，聚酰胺酸粘度小，薄膜厚度可以通过浸渍时间及放卷速度加以调节。缺点是需消耗大量铝箔，薄膜长度受到限制，溶剂回收困难，薄膜从铝箔剥离的品质较难控制，薄膜表面容易滞留少量铝粉从而影响电性能。

2) 流涎法 将聚酰胺酸溶液流涎在连续运转的不锈钢带基材上，通过干燥和高温亚胺化后剥离，制得连续的薄膜。图3-2-7为流涎法生产均苯型聚酰亚胺薄膜的工艺流程示意图。

其生产工艺是先将固含量为 $20\%\sim 25\%$ 的聚酰胺酸溶液过滤消泡后，定量送到流涎嘴，流涎到不锈钢带成膜，然后用热风去除溶剂，并在高温下酰亚胺化，最后收卷即得成品。

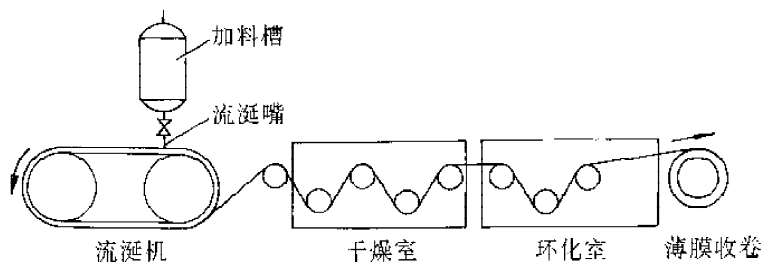


图 3-2-7 流涎法生产均苯型聚酰亚胺薄膜工艺流程

流涎法生产均苯型聚酰亚胺薄膜，长度不受限制，剥离方便，平整性好，厚度均匀。但对设备精度要求较高，聚酰胺酸溶液的粘度较大，消泡过滤较困难。

4. 层压成型

聚酰亚胺可与玻璃布、碳纤维、石墨纤维等通过层压成型制得板材。

均苯型聚酰亚胺在层压成型时，先使玻璃布在聚酰胺酸溶液中浸渍，并经偶联剂 KH-550 (γ -氨丙基三乙氧基硅烷)处理，在加热除去大部分溶剂并经 300°C 高温亚胺化处理脱去水分和残余溶剂后，再在高温（ 430°C ）和高压（ 80MPa ）下，热压成层压制品。

(五) 应用领域

均苯型聚酰亚胺是迄今为止有实用价值的有机高分子材料中耐热性最高的品种，而且在高温下还能保持优异的机械性能和介电性能。作为一种高性能材料，它广泛用于电机、电子电器、航空和宇航、机械和汽车等领域。

1. 电机

近年来，电机正向体积小型化的方向发展，在质量和体积不变的情况下，要求电机输出

进行亚胺化而得。

1) 浸渍法 将聚酰胺酸溶液通过上胶机涂敷在铝箔上，浸烤到一定厚度，再经亚胺化处理后脱膜制成薄膜。图 3-2-6 为浸渍法生产均苯型聚酰亚胺薄膜工艺流程的示意图。

其生产工艺是先将经过过滤的聚酰胺酸溶液放入浸渍槽内消泡，升温，浸渍基材铝箔运转后，浸入固含量约在 $10\%\sim 15\%$ 的聚酰胺酸溶液中，按照不同的厚度要求确定

功率大幅度提高,在工作时导线能通过更大的电流。由于这样会导致电机内部升温更高,要求电绝缘材料相应提高耐热等级,目前以发展 H 级及 C 级绝缘材料为主。

聚酰亚胺薄膜作为优异的电绝缘材料,在使电机小型化、高容量化和提高耐热等级等方面,已成为不可缺少的重要材料。

目前,用于电机绝缘的聚酰亚胺薄膜,主要有纯聚酰亚胺 H 薄膜、聚酰亚胺与 F-46 复合制得的 HF 复合薄膜和聚酰亚胺压敏薄膜三种。

聚酰亚胺 H 薄膜主要用于电框线圈的主绝缘、对地绝缘,与聚芳酰胺纸复合用于电机匝间绝缘、绕包导线绝缘和槽绝缘等。用 H 薄膜为主绝缘的电机,能耐热冲击到 400℃ 不贯穿。这种电机除用于机车牵引外,还在军用舰船、飞机、坦克、起重、轧钢、采矿和潜油、潜水设备上使用,具有可靠性高、寿命长等优点。

HF 复合薄膜主要用于制造电机中的 H 级薄膜导线,这种薄膜导线广泛用在电气机车和内燃机车的电机,以及潜油、潜卤的电机中。表 3-2-9 列举了用 HF 复合薄膜作为导线绝缘材料的 75kW 潜卤电机绕组线的性能。

表 3-2-9 75kW 潜卤电机绕组线的性能

项 目	美国 BJ 公司电机绕组线	国产电机绕组线
绝缘结构	单面复合二层半迭包,绕包方向相反	双面复合二层、单面复合一层半迭包,绕包方向相同
导线规格,mm	φ2.90	φ1.88
绝缘外径,mm	φ3.16	φ2.28
表面电阻率,Ω	6.5×10^{15}	9×10^{15}
体积电阻率,Ω·cm	5.8×10^{15}	6.5×10^{15}
10MPa、100℃ 水介质中和 24h 后的表面电阻率,Ω	$> 5 \times 10^8$	$> 5 \times 10^8$

聚酰亚胺压敏胶带主要用于电机的鼻端部、接头部位和引出线部位的包扎,以及电机的主绝缘。

电机上采用聚酰亚胺薄膜后经济效益极为显著。例如,电气机车上的直流电机采用聚酰亚胺薄膜代替涤纶薄膜,在电机体积和质量相同的情况下,功率可从 60kW 提高到 120kW;内燃机车的牵引电机使用聚酰亚胺薄膜代替涤纶薄膜,在质量不变的情况下,功率可从 204kW 提高到 400kW,使用寿命延长 1 倍。

2. 电子电器

均苯型聚酰亚胺薄膜被广泛用于铝线和电缆绝缘、柔性印刷线路板、集成电路托架等。

均苯型聚酰亚胺薄膜用于铝线和电缆绝缘,可减轻质量和减小体积 30%~50%。薄膜以螺旋形缠绕并作 50% 重叠,采用单向或交叉层结构,或者两者同时并用。

以聚酰亚胺薄膜为基材制造柔性印刷线路板 (图 3-2-8) 是聚酰亚胺的主要用途之一。具有质量轻、能耐 300℃ 焊锡

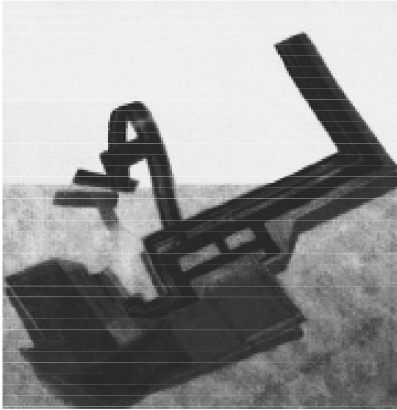


图 3-2-8 聚酰亚胺薄膜制造的柔性印刷线路板

不损坏,可满足电子工业中波峰焊工艺需要的特点。

柔性印刷线路板通常由均苯型聚酰亚胺薄膜粘结在铜箔上制成,将电路图印刷在涂有防腐蚀涂层的铜箔上,蚀去多余的涂层,再粘结另一张薄膜以保护电路。所用的粘合剂有聚酰亚胺、聚四氟乙烯、环氧树脂、有机硅、聚酯和酚醛-橡胶等。为提高粘结强度,铜箔应经表面处理,粘结可采用层压方法。表 3-2-10 示出了粘合剂的种类、层压温度及最高使用温度。

表 3-2-10 用于柔性印刷线路板的粘合剂种类、层压温度及最高使用温度

粘合剂种类	层压温度,℃	最高使用温度,℃
聚四氟乙烯	260~316	260
聚酰亚胺	260~370	342
环氧树脂	232	316
有机硅	150	260
酚醛树脂-橡胶	150~230	260

聚酰亚胺薄膜还可用作扁平电缆的绝缘材料。扁平电缆是在两层均苯型聚酰亚胺薄膜之间叠放多股导线进行层压加工而成的。有时也可在电缆的一面或两面再粘合铜箔或网眼保护层,粘结方法与柔性印刷线路板的制造加工方法相同,电缆可按要求剪成不同的长度。

均苯型聚酰亚胺薄膜用于电子电器上,不仅具有优良的电绝缘性能,而且能耐很高的温度和在高温下具有令人满意的使用寿命(表 3-2-11)。

表 3-2-11 均苯型聚酰亚胺薄膜在空气和氦气中的平均使用寿命

温度,℃	平均使用寿命,h	
	空 气	氦 气
450	2	22
425	5	84
400	12	336
375	48	1 440
350	144	8 640
300	2 160	
275	11 520	
250	7×10^4	

近年来,聚酰亚胺薄膜还被用于制造与铝组合的导热性电器底板和电子元件,以提高散热性和使用温度。这种传热性聚酰亚胺薄膜是在均苯型聚酰亚胺中添加氮化硼或氧化铝制得的,机械强度及电性能略低于未改性的均苯型聚酰亚胺薄膜,但导热性可提高 2 倍以上。

3. 航空和宇航

近年来,由于航空、宇航和导弹等工业的迅速发展,迫切要求涌现能够在剧烈温差的变动,有大剂量贯穿辐射和腐蚀介质作用,以及燃烧等条件下,保持工程结构强度的新型高分子材料,而聚酰亚胺正是能够符合上述要求的理想材料之一。

均苯型聚酰亚胺薄膜常用作航空导线的绝缘材料。美国、西欧的飞机和导弹用的导线和电缆几乎全部使用聚酰亚胺薄膜作绝缘材料。

均苯型聚酰亚胺模塑料代替青铜制造飞机发动机前框架耐磨衬套,使用寿命可提高 15 倍以上;制造飞机机头推进固定曲径密封件,在 180℃ 使用 2×10^4 h 后性能无变化,机械性

能超过铝金属。在超音速飞机上,用玻璃纤维增强聚酰亚胺模塑料制造喷气发动机尾喷管和鱼鳞片等结构件,高温机械性能也超过铝金属。

聚酰亚胺在宇航领域的用途,是其它材料所无法代替的。例如,宇宙飞船上长达 22km 的电线绝缘,飞船外可动单元(包括宇宙服、耐热宇宙尘外套、遮阳系统、救急供氧系统等)的防护密封,以及航天飞机位于高真空条件下与液态接触的阀门零件等,都大量地使用了均苯型聚酰亚胺薄膜、模塑料和粘合剂。

4. 机械

聚酰亚胺在机械设备中被广泛用于制造垫圈、活塞环等密封零件,轴承、轴封、导轮、衬套、齿轮、凸轮等耐磨零部件,以及阀座、泵、弹簧底座等。其中,对于需在高温下使用的多采用均苯型聚酰亚胺的模压件。

1) 密封零件 均苯型聚酰亚胺垫片用于管道密封,耐压最高可达 40MPa。用于原子能发电站的管道密封,不仅能耐多磷酸酯等工作介质,而且还具有优异的耐辐射性。

均苯型聚酰亚胺的长期使用温度为 260℃,但作为示波器阴极射线管密封衬垫,在 1.3×10^{-4} Pa 的高真空下,却能耐 400℃ 的高温,而且还具有足够的机械强度和电绝缘性。

空气压缩机活塞环以前大多采用酚醛塑料制造,在工作温度 100℃ 以上,工作压力 15~40MPa 的条件下,使用寿命仅为 2~5 个月。采用均苯型聚酰亚胺代替酚醛塑料,寿命可提高 4 倍以上。

图 3-2-9 示出了以均苯型聚酰亚胺模塑粉为原料,经模压成型制造的各种密封零件。主要利用均苯型聚酰亚胺的耐热性、耐磨性、密封性、耐化学药品性和尺寸稳定性等特点。

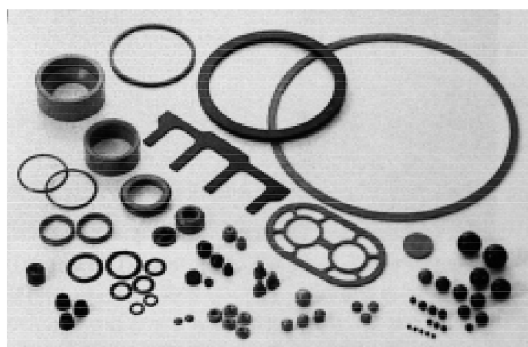


图 3-2-9 均苯型聚酰亚胺制造的密封零件

2) 耐磨零部件 均苯型聚酰亚胺具有很高的极限 PV 值,即使在无油润滑条件下,也能保持良好的耐摩擦磨损性能,因此被大量用作精密机械的轴承、齿轮、轴封件、叶轮衬套、导轮等。

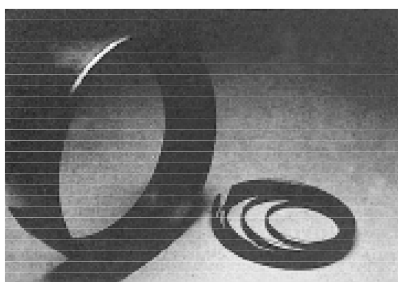


图 3-2-10 均苯型聚酰亚胺制造的燃气涡轮发动机轴封件

用均苯型聚酰亚胺模压件代替青铜制造复印机的轴承,在经复印 1.5×10^5 次后,磨损量为 0.001 6mm/h,仅是青铜的 1/4。

纺机导轮以前多采用聚四氟乙烯制造,由于导轮经常产生沿钢带表面的滑动,使聚四氟乙烯过分磨损而形成扁平部位,使用寿命仅 6 个月。现改用均苯型聚酰亚胺模压件,使用寿命提高 1 倍以上,在 200℃ 高温下转了 1.6×10^8 转后,导轮外径仅磨损 1.7mm。

图 3-2-10 示出了以均苯型聚酰亚胺模塑粉为原料,经模压成型制得的燃气涡轮发动机轴封件。主要利用均苯型聚酰亚胺的耐热性、耐磨性、滑动性和尺寸稳定性等特点。

5. 汽车

聚酰亚胺在汽车上应用的主要目的,是取代各种金属材料制作结构件而达到汽车的轻量化。

均苯型聚酰亚胺模压件可用于制造汽车的止推垫圈、轴承、防护罩、热交换器零件、速度传感轴、滚动轴承保持器和离合器衬套等。

用均苯型聚酰亚胺制造的汽车上的止推垫圈,在 177℃ 温度下极限 PV 值为 $1.8 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$, 在 120℃ 下更高达 $8.9 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$, 经过 8 000h 运转,显示了令人满意的可靠性。

用均苯型聚酰亚胺制造的汽车轴承 (一般添加 15% 石墨),长期能耐 260℃ 以上温度,短期间歇使用温度可高达 400℃ 以上。

用均苯型聚酰亚胺制造的汽车离合器衬套,具有优良的耐冲击性和自润滑性,能承受剧烈振动,无噪声,耐热性也完全能够满足要求。

(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海市合成树脂研究所

型号 H 薄膜、HF 复合薄膜

2. 天津绝缘材料厂

3. 黑龙江牡丹江绝缘材料厂

4. 哈尔滨绝缘材料厂

5. 徐州造漆厂

6. 四川东方绝缘材料厂

7. 上海赛璐珞厂

8. 西安绝缘材料厂

9. Du Pont Co. (美国)

商品名称 Kapton (薄膜); Vespel (模压制品)

10. Monsanto Co. (美国)

商品名称 Skygard PI

11. 苏联

商品名称 ПМ (薄膜)

12. ICI Ltd. (英国)

商品名称 PI

13. 东レ株式会社 (日本)

商品名称 PI

14. 住友ベークライト株式会社 (日本)

商品名称 Sumilite PI

15. 宇部兴产株式会社 (日本)

商品名称 Upilex-R、Upilex-S

16. Rhône-Poulenc S. A. (法国)

商品名称 Kinel PI

第三节 可熔性聚酰亚胺

为了改善以均苯四甲酸二酐为原料制成的不熔性聚酰亚胺的成型加工性能,开发成功了可熔性聚酰亚胺。主要品种有:

① 以二苯醚四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的单醚酐型可熔性聚酰亚胺;

② 以三苯二醚四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的双醚酐型可熔性聚酰亚胺;

3) 以苯酮四羧酸二酐代替均苯四甲酸二酐制得的酮酐型可溶性聚酰亚胺;

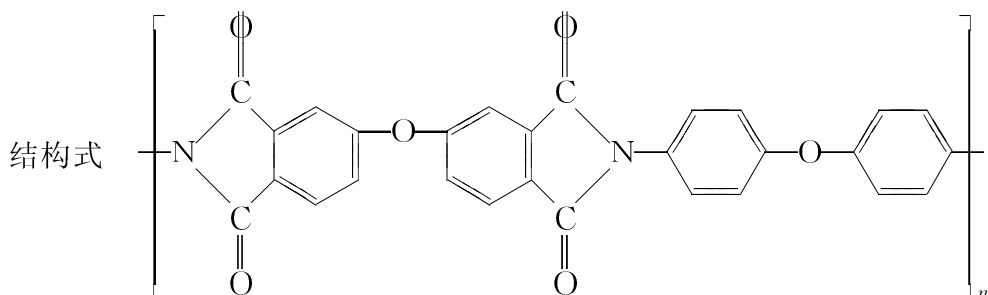
4) 由苯酮四羧酸二酐和异氰酸酯合成的酮酐型可溶性聚酰亚胺。

与均苯型相比,上述品种的分子链段中增加了苯醚键或苯酮键,增加了大分子链段的挠曲性,因而显著改善了加工性能。

一、单醚酐型聚酰亚胺

中文名称 单醚酐型聚酰亚胺

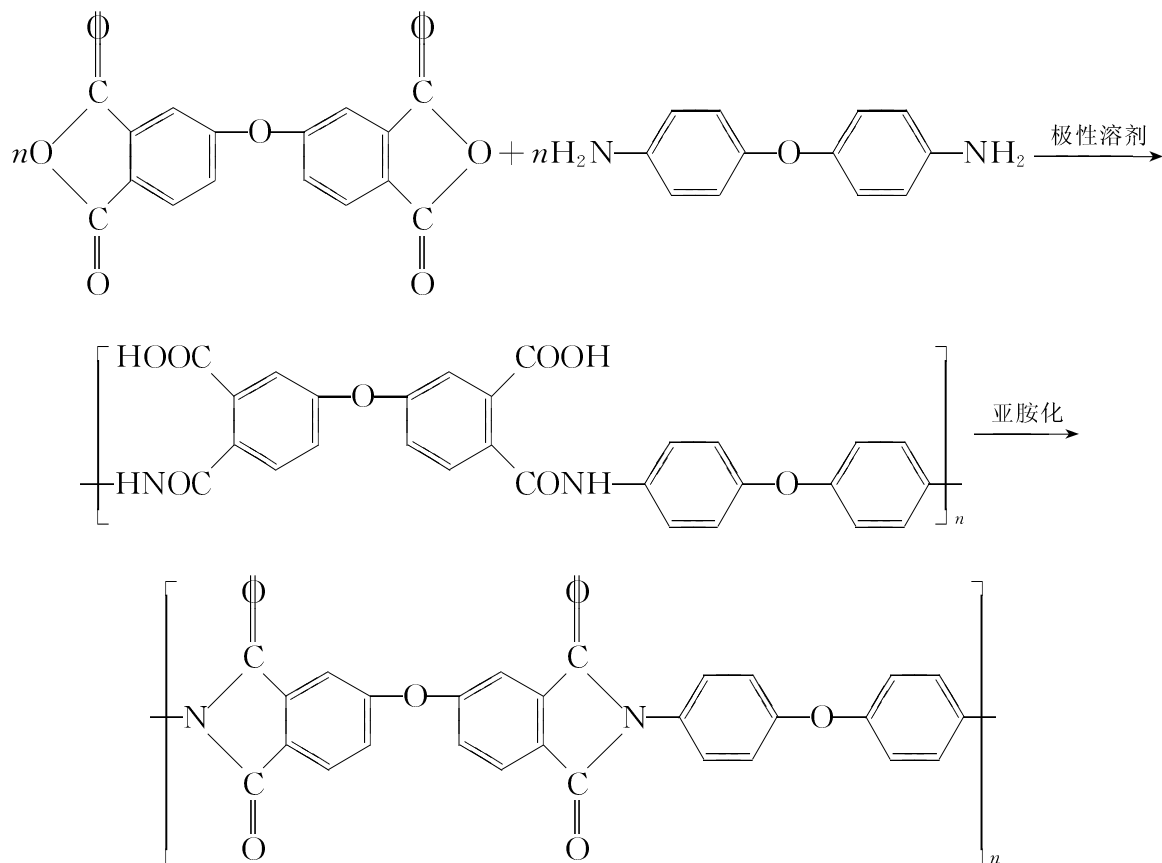
英文名称 polyimide, type monoetheranhydride



苏联 1967 年开发成功。国内上海市合成树脂研究所 1970 年试制成功并批量生产。

(一) 生产方法

单醚酐型聚酰亚胺是缩合型可溶性聚酰亚胺的重要代表。它是由含有醚键的四羧酸二酐与各种二元胺经缩合反应而制得,其中最重要的是由 3, 3', 4, 4'-二苯醚四甲酸二酐与 4, 4'-二氨基二苯醚制得。反应式如下:



生产工艺如下:将 3, 3', 4, 4'-二苯醚四甲酸二酐,分批加到等摩尔比的 4, 4'-二氨基二苯醚的二甲基乙酰胺溶液中,在搅拌下,10~50℃温度下缩聚反应 1~2h,制得浓度大约为 15%的聚酰胺酸。然后加入吡啶或三乙胺等沉淀剂,在 130~140℃下搅拌 1h,即沉淀出细粉,再经 240℃处理 3h,进行亚胺化,即可制得单醚酐型模塑粉。

(二) 性能

单醚酐型聚酰亚胺除耐热性稍低于均苯型聚酰亚胺外,其它均苯型聚酰亚胺的优异性能均能保持。表 3-2-12 示出了单醚酐型聚酰亚胺塑料的性能。

表 3-2-12 单醚酐型聚酰亚胺塑料的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.38	200℃	3.4
吸水性 (48℃, 24h), %	0.3	介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	
拉伸强度, MPa	170	—78℃	8.0×10^{-4}
断裂伸长率, %	50~80	20℃	5.0×10^{-3}
弯曲强度, MPa	210	200℃	3.8×10^{-3}
弯曲弹性模量, GPa	3.30	表面电阻率, Ω	
冲击强度, kJ/m ²	70~120	20℃	$10^{15} \sim 10^{16}$
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	1~5	200℃	$10^{14} \sim 10^{15}$
维卡耐热温度, °C	>270	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	
介电常数 (10 ⁶ Hz)		20℃	$10^{16} \sim 10^{17}$
—78℃	3.2	200℃	10^{13}
20℃	3.2	介电强度, kV/mm	20~110

单醚酐型聚酰亚胺具有优异的机械强度、刚性、耐磨性和尺寸稳定性,耐蠕变性优良,可在-180~230℃的温度范围内长期使用,玻璃化温度 270~280℃,分解温度 530~550℃。

单醚酐型聚酰亚胺耐高低温性能的优异。它在 250℃温度下经 240h 后热失重仍接近于 0;在-100℃温度下机械性能和电性能基本保持不变。表 3-2-13 示出了醚酐型聚酰亚胺经 200℃热老化后室温测定的各种力学性能。由该表可知,单醚酐型聚酰亚胺在 200℃温度下经 750h 热老化后,强度保持率高达 100%,而弯曲弹性模量的保持率也高达 95%以上。

表 3-2-13 单醚酐型聚酰亚胺经 200℃热老化后室温测定的力学性能

项 目	200℃热老化时间, h			
	0	100	500	750
拉伸强度, MPa	170	170	170	170
弯曲强度, MPa	210	210	210	210
弯曲弹性模量, GPa	3.35	3.20	3.20	3.20
冲击强度, kJ/m ²	70~120	>100	>100	

如表 3-2-14 所示,单醚酐型聚酰亚胺还具有优异的耐冷热交变性能,它在-78℃温度下放置 1h,再在 150℃温度下放置 1h,重复交变 5 次后,其力学性能基本保持不变。

单醚酐型聚酰亚胺在宽广的温度范围内 (-78~200℃)均能保持优异的介电性能 (表 3-2-12)。

表 3-2-14 单醚酞型聚酰亚胺冷热交变后的力学性能

项 目	交 变 前	交 变 后
拉伸强度,MPa	170	>170
弯曲强度,MPa	210	225
弯曲弹性模量,GPa	3.33	3.33
冲击强度,kJ/m ²	70~120	100

【注】 交变条件为在-78℃温度下放置 1h,再在 150℃温度下放置 1h,重复交变 5 次。

单醚酞型聚酰亚胺在绝大多数有机溶剂中均不溶解,并具有优异的耐辐照性能。

(三) 规格

表 3-2-15 为 YS-20 单醚酞型聚酰亚胺模压塑料企业标准。

表 3-2-15 YS-20 单醚酞型聚酰亚胺模压塑料企业标准

项 目	一 级 品	二 级 品
外观	琥珀色半透明棒材	琥珀色棒材
压缩强度,MPa	≥ 157	≥ 157
弯曲强度,MPa	≥ 177	≥ 177
冲击强度,kJ/m ²	≥ 98	≥ 98
表面电阻率,Ω	≥ 10 ¹⁵	≥ 10 ¹⁴
体积电阻率,Ω·cm	≥ 10 ¹⁴	≥ 10 ¹³
介电常数 (10 ⁶ Hz)	3.0~3.5	3.0~3.5
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	(1~5)×10 ⁻³	(1~5)×10 ⁻³

(四) 成型加工

单醚酞型聚酰亚胺是可溶性聚酰亚胺的一种,与均苯型相比,成型加工性能大为改善,不仅可模压加工,也可采用注射、挤出等方法成型。此外,它也可采用浸渍法和流涎法制造薄膜。

1. 模压成型

单醚酞型聚酰亚胺的模压温度和压力均低于均苯型聚酰亚胺。模压成型时,先将模塑粉置于模具中,加压至 20MPa 左右,加热升温至 340~380℃,此时由于模塑粉熔融而使压力解除,保温 3~15min 后停止加热,继续升压至 30MPa,在此压力下冷却至 200℃解除压力,脱模后得到制品。

2. 注射成型

由于单醚酞型聚酰亚胺的熔融温度较高,故注射成型时,需要较高的注射压力和较快的注射速度。成型温度范围一般为 340~370℃,最低注射压力为 140MPa。为了避免物料在高温下过长时间的滞留,注射机螺杆以不带止逆装置为宜,而且长径比不宜过大,压缩比一般也应控制在 1.5 以下。

3. 挤出成型

单醚酞型聚酰亚胺可用挤出法成型加工,但要求在较低的剪切速率下具有较高的熔体粘度。其熔体粘度与剪切速率的关系见图 3-2-11,挤出成型

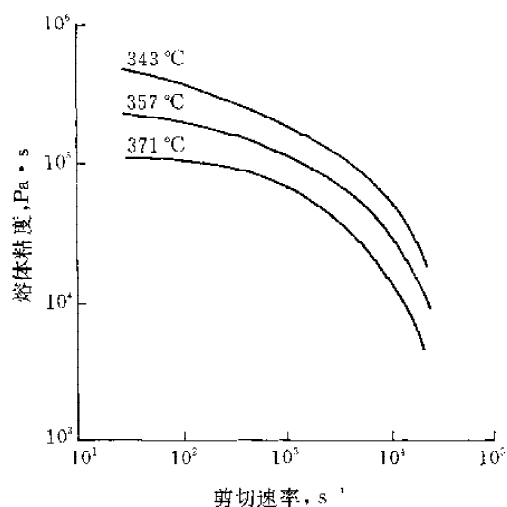


图 3-2-11 单醚酞型聚酰亚胺的熔体粘度与剪切速率的关系

工艺条件见表 3-2-16 所示。

表 3-2-16 单醚酞型聚酰亚胺挤出成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
螺杆直径,mm	25~55	料筒温度,℃	315~340
长径比	18~24	口模温度,℃	315~325
压缩比	1.0~2.5		

4. 浸渍及流涎成型

单醚酞型聚酰亚胺可通过浸渍或流涎成型法制得薄膜制品。通常先制成单醚酞型聚酰亚胺酸溶液(溶剂为二甲基乙酰胺),采用浸渍法或流涎法成膜,然后经高温处理使其亚胺化,制得薄膜。由于单醚酞型聚酰亚胺溶于二甲基乙酰胺中,也可直接制成亚胺溶液,经过浸渍或流涎成膜后,不需高温处理,仅干燥后即可得到薄膜制品。如经双向拉伸,薄膜品质还可进一步提高。

(五) 应用领域

与均苯型聚酰亚胺相比,单醚酞型聚酰亚胺可以注射、挤出成型,而且成型品尺寸稳定性好,耐磨性优良,强度和刚性相当高。因而用于制造各种机械设备、汽车和办公机械的零部件,如



图 3-2-12 单醚酞型聚酰亚胺制造的齿轮、轴承、分离爪、轴承保持架和推力垫圈等

压缩机叶片、活塞环、密封垫圈、轴瓦、阀座、轴承、轴承保持架、轴封件、轴衬、齿轮、离合器、制动片、扬声器用线圈骨架、扬声器用振动板和高速彩色复印机的分离爪等。

图 3-2-12 示出了用单醚酞型聚酰亚胺经注射成型制造的齿轮、轴承、分离爪、涡轮增压器用轴承保持架和推力垫圈等。主要利用单醚酞型聚酰亚胺的耐磨性、耐热性、耐化学药品性和轻量化等特点。

利用单醚酞型聚酰亚胺优异的耐热性、电绝缘性和耐辐照性等特点,还可用于制造插头、插座等电子电器零件,以及原子能和宇航工业上的耐辐射制品等。

单醚酞型聚酰亚胺薄膜可用于电器元件的包覆。单醚酞型聚酰亚胺还可用作涂料和胶粘剂。

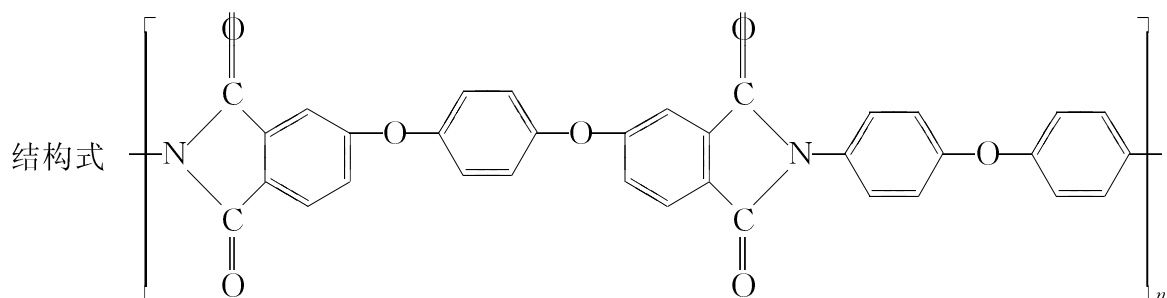
(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

- 1. 上海市合成树脂研究所
型号 YS-20
- 2. 苏联
商品名称 ДФО
- 3. Rhône-Poulenc S. A. (法国)
商品名称 Kinel M-33B
- 4. 三井东库株式会社(日本)
商品名称 オーラム

二、双醚酐型聚酰亚胺

中文名称 双醚酐型聚酰亚胺

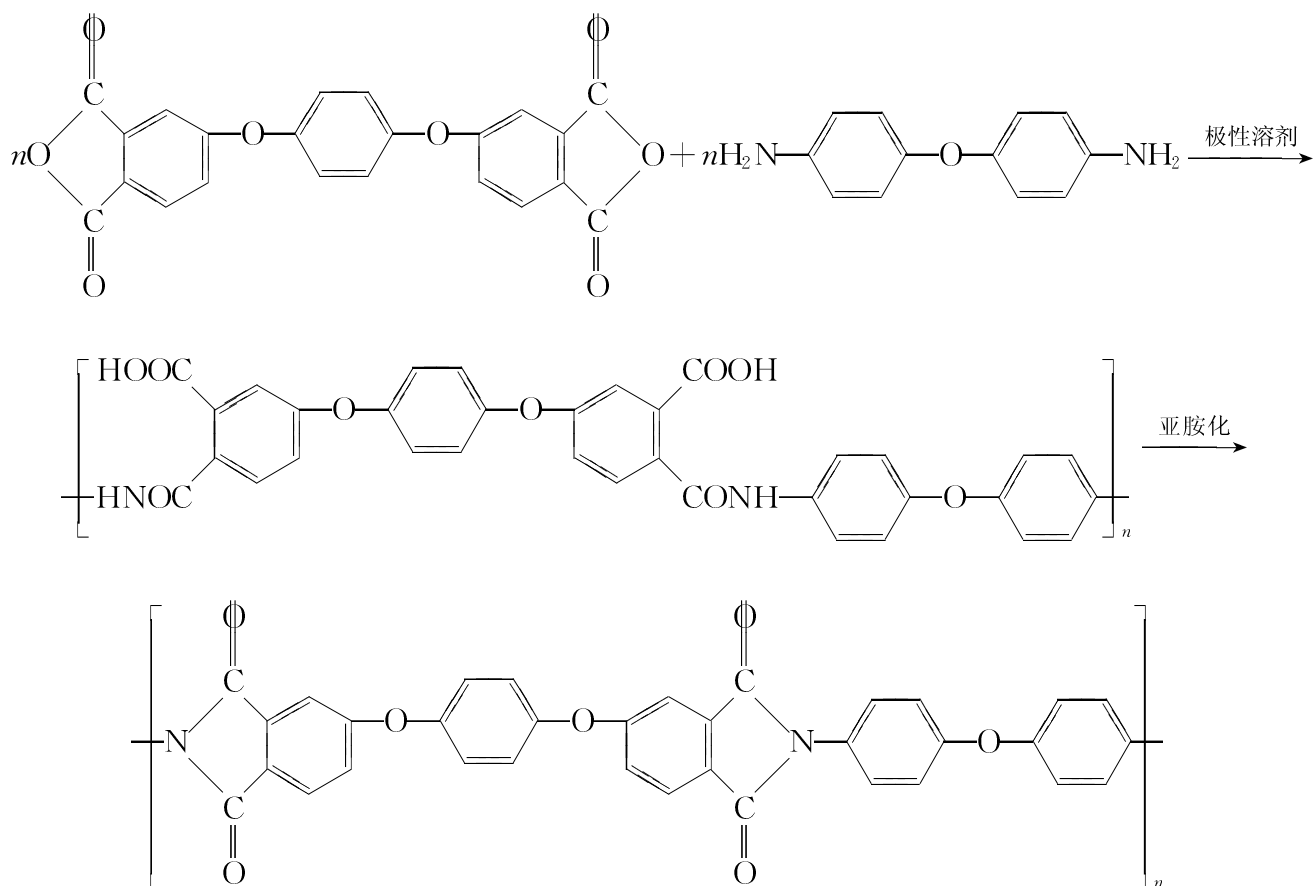
英文名称 polyimide, type bisetheranhydride



苏联 1967 年开发成功。国内中科院长春应用化学研究所于 1969 年开始研制,徐州造漆厂 1973 年批量生产。

(一) 生产方法

双醚酐型聚酰亚胺由 3, 3', 4, 4'-三苯二醚四甲酸二酐与芳香族二胺反应制得,其中最重要的品种是由 3, 3', 4, 4'-三苯二醚四甲酸二酐与 4, 4'-二氨基二苯醚反应制得。反应可在常温下进行,也可在 180℃ 高温下进行。在常温下反应时间较长,在 180℃ 反应,经 1h 即可完成。反应在二甲基乙酰胺中进行,先制得聚酰胺酸溶液,然后在高温下经亚胺化反应而得。反应式如下:



(二) 性能

双醚酞型聚酰亚胺的综合性能优良,耐高低温性能优异(可在 $-250\sim 230^{\circ}\text{C}$ 温度范围内长期使用),电绝缘性、耐磨性和耐辐照性也优良。

表 3-2-17 示出了徐州造漆厂生产的双醚酞型聚酰亚胺模压塑料的性能。表 3-2-18 为双醚酞型聚酰亚胺薄膜的性能。

表 3-2-17 双醚酞型聚酰亚胺模压塑料的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.36~1.37	空气中	450
拉伸强度,MPa	110	热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	232
弯曲强度,MPa	166~189	热失重 (220 $^{\circ}\text{C}$, 750h), %	< 1.0
压缩强度,MPa	153	耐辐照性 (剂量达 10^7Gy 时)	1mm 薄片对折不断
冲击强度, kJ/m^2	155	线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	2.7
分解温度, $^{\circ}\text{C}$		摩擦因数 (本体)	0.24
氮气中	460	极限 PV 值, $\text{MPa}\cdot\text{m/s}$	200~300

表 3-2-18 双醚酞型聚酰亚胺薄膜性能

项 目	数 值	项 目	数 值
外观	浅黄色,透明	拉伸强度,MPa	145
分解温度, $^{\circ}\text{C}$		断裂伸长率, %	50
氮气中	460	介电常数 (800Hz)	3.4
空气中	450	介质损耗角正切	2.1×10^{-3}
热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	236	体积电阻率, $\Omega\cdot\text{cm}$	3.12×10^{17}
耐低温性		介电强度, kV/mm	110
-196°C	仍柔软		

(三) 加工与应用

与均苯型聚酰亚胺相比,双醚酞型聚酰亚胺的加工性能大为改善。可模压、层压加工,也可注射和挤出加工。此外,它也可采用浸渍法或流涎法加工成薄膜。

模压成型工艺条件:温度 $360\sim 390^{\circ}\text{C}$,压力 $10\sim 30\text{MPa}$,保温时间约 3min /mm,脱模温度 $< 200^{\circ}\text{C}$ 。

注射成型工艺条件:料筒温度 $350\sim 370^{\circ}\text{C}$,注射压力 $> 100\text{MPa}$,模具温度 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

双醚酞型聚酰亚胺主要用于制造机械设备、电气设备和汽车的密封零件及自润滑摩擦零部件,如活塞环、垫圈、密封卡块、密封插头、轴承保持架、冷气活门、轴套、球面垫等。也可用于制造棒材、板材以及浸渍漆和粘合剂等。

(四) 主要生产厂家及商品型号

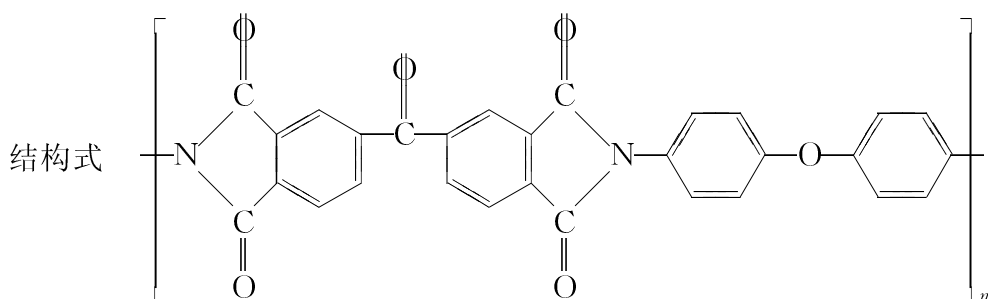
徐州造漆厂

商品型号 RY-101 (模压用粉料)、RY-102 (注射挤出用粉料)、RY-1 (漆)

三、酮酞型聚酰亚胺

中文名称 酮酞型聚酰亚胺

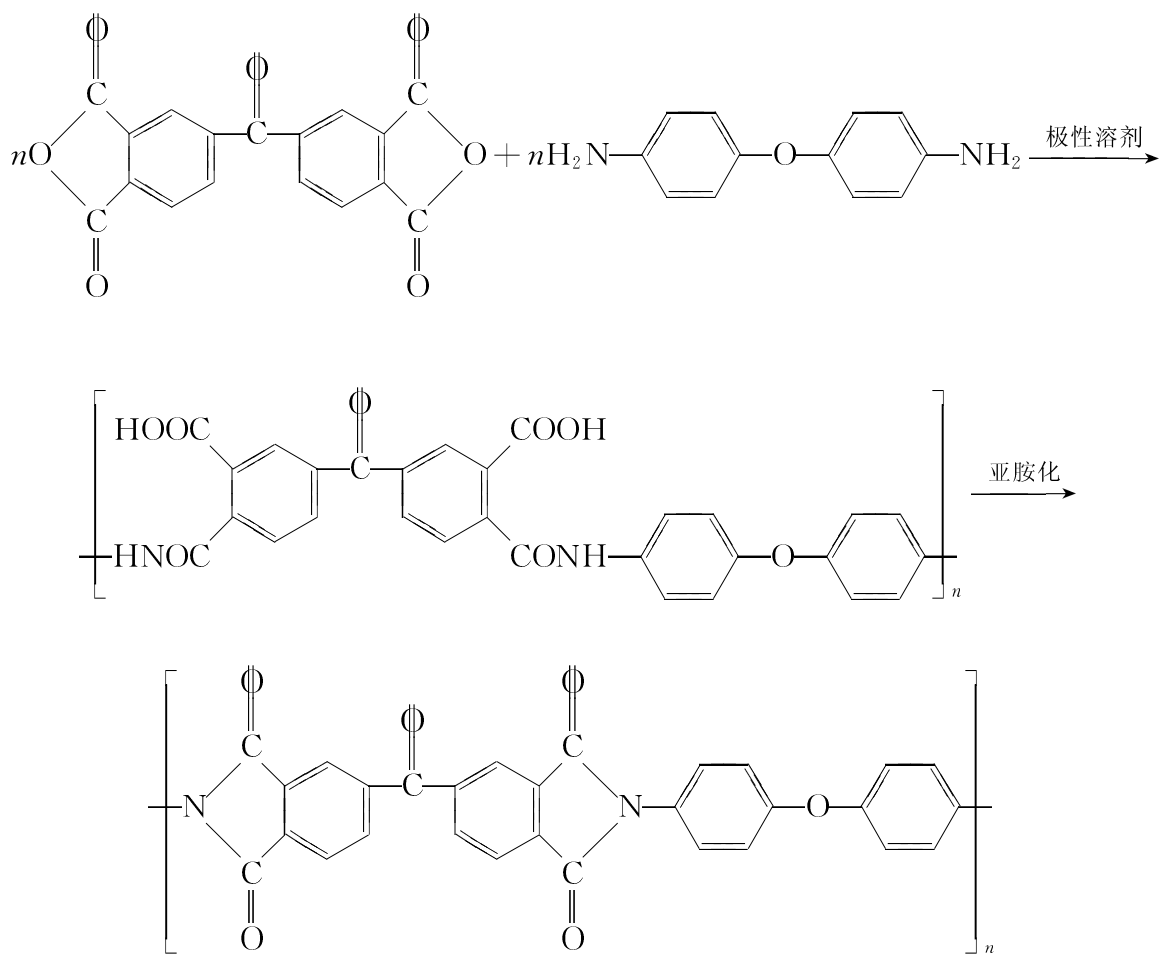
英文名称 polyimide, type ketoneanhydride



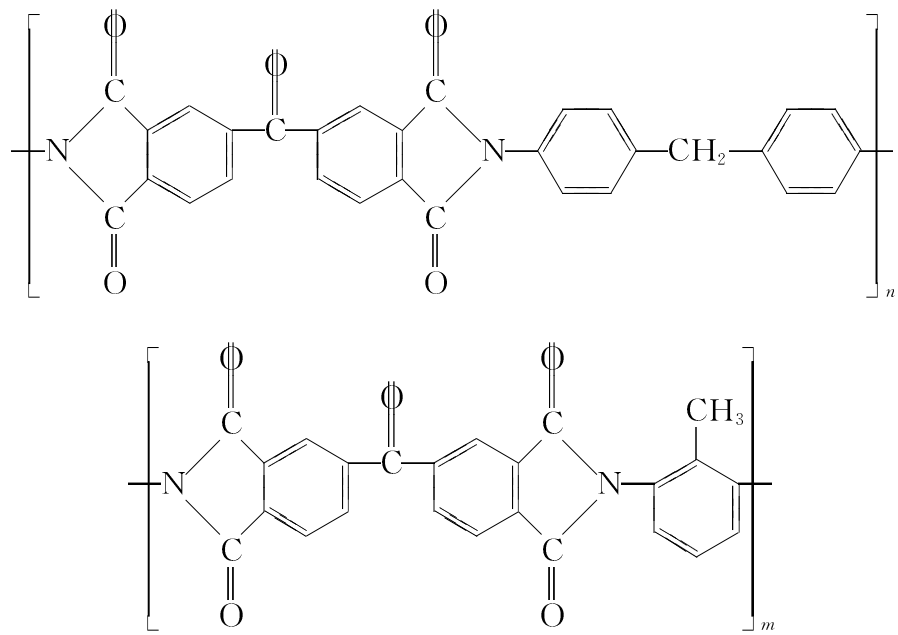
酮酐型聚酰亚胺由美国 Monsanto 公司于 1967 年首先实现工业化生产,商品名称 Skybond。此后,美国 Upjohn 公司又开发成功 PI-2080 酮酐型聚酰亚胺,并于 1974 年实现工业化生产。国内黎明化工研究院于 1978 年曾进行研制。

(一) 生产方法

酮酐型聚酰亚胺 Skybond 由 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四甲酸二酐与 4, 4'-二氨基二苯醚在极性溶剂中反应,先制得聚酰胺酸溶液,然后在高温化经亚胺化反应制得。反应式如下:



PI-2080 由 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四甲酸二酐与二异氰酸酯在 N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂中,于 100℃ 以下经缩聚反应制得。所用的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯 (TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)的混合物,二者比例为 MDI : TDI = 20 : 80。PI-2080 的命名即由此而来。结构式如下:



(二) 性能

Skybond 具有优良的综合性能。耐热性优异,长期使用温度为 260℃。与玻璃、金属等材料有良好的粘接能力。

PI-2080 耐热性优异,在 260℃ 温度下的使用寿命达 2 000h 以上。此外,它还具有优良的耐磨性、阻燃性、电绝缘性和较高的机械强度。表 3-2-19 示出了 PI-2080 酮酞型聚酰亚胺的力学性能。

表 3-2-19 酮酞型聚酰亚胺 PI-2080 的力学性能

项 目	未 改 性	填充 15% 石墨	填充 30% 聚四氟乙烯
拉伸强度,MPa	120	74	44
伸长率,%	10	7	7
拉伸弹性模量,GPa	1.32	1.87	1.06
弯曲强度,MPa	203	96	65
弯曲弹性模量,GPa	2.38	2.59	1.43
压缩强度,MPa	210	146	80
压缩弹性模量,GPa	2.07	1.90	1.38
冲击强度,kJ m ⁻²	32.7		

(三) 加工和应用

酮酞型聚酰亚胺通常采用模压法成型加工。

PI-2080 的模压成型工艺条件:模压温度 330~380℃,压力 14~22MPa,保温时间 6~10min (2~3mm 厚制品),脱模温度 150℃。

PI-2080 还可经层压成型制得酮酞型聚酰亚胺层压板,成型工艺如下:将玻璃布浸渍在 PI-2080 树脂的丙酮胶液中,加热除去溶剂后,在 200℃ 下预固化 3h,然后在 300℃、6.3MPa 压力下热压成型,冷却至 100℃ 以下取出,再经后固化即可得到层压制品。后固化条件:200~250℃ 热处理 5h,300℃ 热处理 16h,350℃ 热处理 2h。

酮酞型聚酰亚胺可加工成增强塑料、层压板、薄膜、胶粘剂、漆及泡沫塑料等。适于制造耐高温结构零件等,如超音速飞机、火箭、喷气式发动机的零件等。

(四) 主要生产厂家及商品名称

1. Monsanto Co. (美国)

商品名称 Skybond

2. Upjohn Co. (美国)

商品名称 PI-2080

3. NASA Langley (美国)

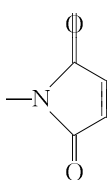
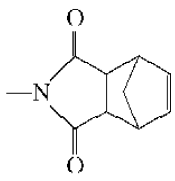
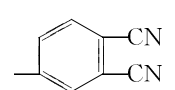
商品名称 Larc-2, 3, 4

第四节 交联聚酰亚胺

交联聚酰亚胺是一种带活性端基,分子量 1 000~2 000 的齐聚物。它能在受热或催化剂存在下交联形成热固性聚合物。

齐聚物中的活性端基决定齐聚物的交联特性,常见的活性端基的化学结构与交联温度的关系见表 3-2-20。

表 3-2-20 活性端基化学结构与交联温度

端基化学结构	名 称	交联反应温度,℃
$\text{—NHC}\equiv\text{N}$	氰酰胺	350
$\text{—OC}\equiv\text{N}$	氰酸酯	177
$\text{—C}\equiv\text{N}$	氰基	150~200
	马来酰亚胺	177~286
	NA 亚胺	250~275
$\text{—C}\equiv\text{CH}$	乙炔	130~140, 200
	邻苯二腈	220

交联聚酰亚胺的主要特性如下:

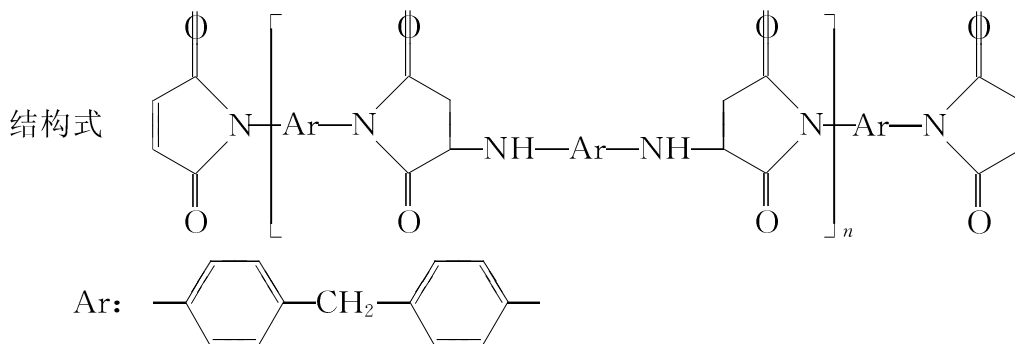
- ① 亚胺化后的齐聚物可溶可熔,熔点低,通常在 200℃左右,对成型加工十分有利。
- ② 活性端基可交联形成网状结构的热固性树脂,它具有优异的热稳定性和化学稳定性,刚性大。
- ③ 交联过程中不产生挥发物,有利于得到低孔洞率的制品。
- ④ 可通过改变化学结构来调节齐聚物的熔点和交联后聚酰亚胺的性能,以达到最宽的熔融加工区域和制得具有最佳性能的制品。

交联聚酰亚胺的主要品种有双马来酰亚胺、NA 封端聚酰亚胺和乙炔封端聚酰亚胺等。

一、双马来酰亚胺

中文名称 双马来酰亚胺

英文名称 bis-maleimide



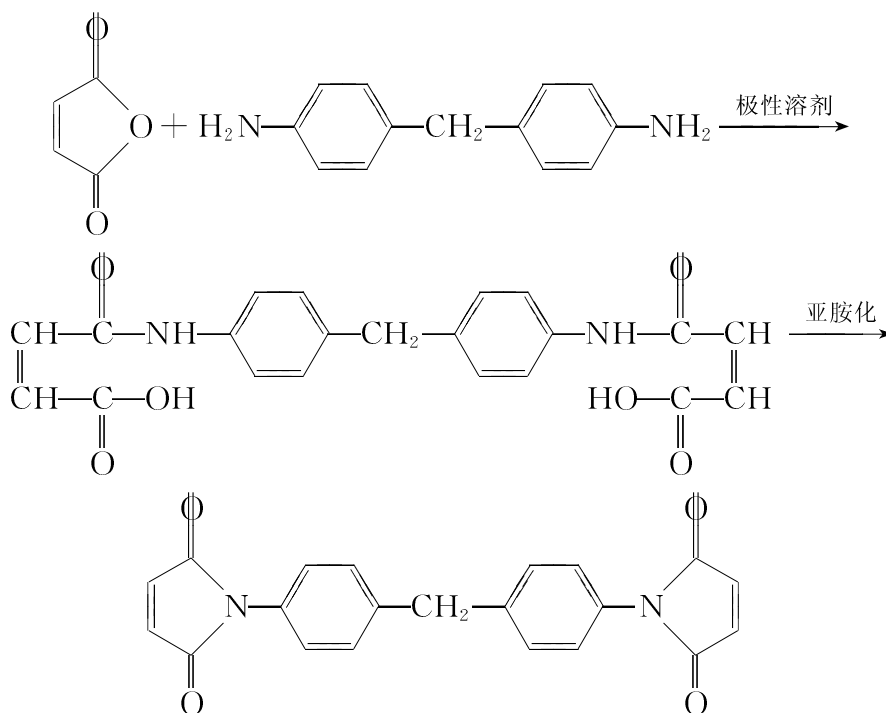
(一) 发展简史

1968 年,法国 Rhône Poulenc 公司首先开发成功两端含有活性端基的双马来酰亚胺预聚体。它是复合材料的理想母体树脂和层压材料用树脂。该公司以这种树脂为基础,经模压成型 (活性端基交联) 制得热固性聚酰亚胺塑料,商品名称 Kinel。国内四川东方绝缘材料厂从 1976 年开始少量生产。

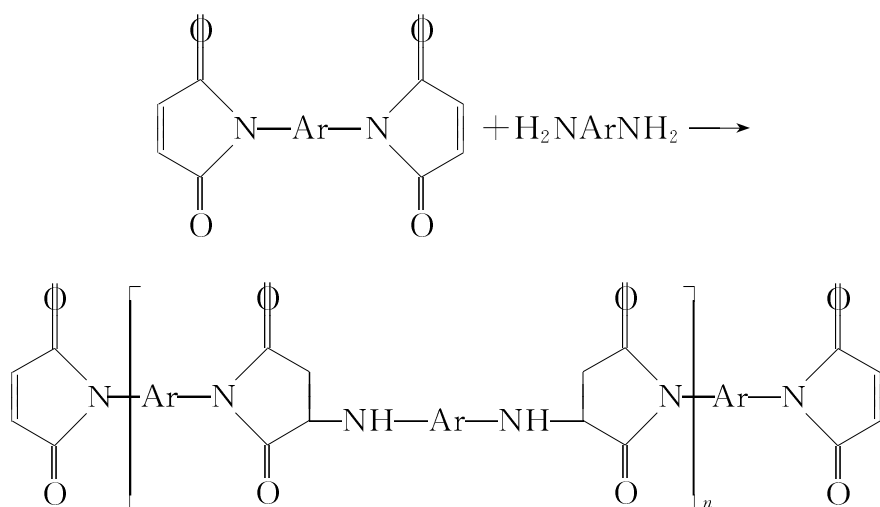
(二) 生产方法

以顺丁烯二酸酐与芳香族二胺为原料,在氯仿、二甲基甲酰胺等极性溶剂中,先合成中间体双马来酰亚胺 (M 型单体),然后再与芳香族二胺经加成聚合反应制得分子量较大的线型双马来酰亚胺预聚体 (B 阶树脂)。在加工时进一步热交联,形成热固性树脂。常用的芳香族二胺为 4,4'-二氨基二苯基甲烷。

合成双马来酰亚胺的反应式如下:



合成 B 阶树脂的反应式如下：



合成 B 阶树脂所选用的二胺，既可以与合成双马来酰亚胺用的芳香族二胺相同，也可以不同。既可以在极性溶剂中进行加成聚合反应，也可以在 150~160℃ 经熔融加成聚合反应制得双马来酰亚胺 B 阶树脂。

双马来酰亚胺 B 阶树脂加热到 210℃ 时，两端活性端基中的双键打开，交联成网状，生成热固性的聚酰亚胺。交联反应的温度与链段的分子结构有关，通常刚性链 230℃ 交联，柔性链 180~200℃ 交联。

(二) 性能

双马来酰亚胺模压和层压制品为热固性塑料制品，具有优异的热稳定性、耐辐照性和刚性。高温机械性能优良，即使在 250℃ 温度下，强度保持率仍可达 60% 以上。电绝缘性能良好，是优良的 H 级绝缘材料。可耐 10⁸Gy 辐照，阻燃性能可达 UL94 V-0 级。

使用较多的双马来酰亚胺塑料是玻璃纤维增强的品种。表 3-2-21 示出了双马来酰亚胺模压塑料 Kinel 的性能。表 3-2-22 为 Kinel 5504 在 250℃ 热老化后的机械性能。

表 3-2-21 双马来酰亚胺模塑料 Kinel 的性能

项 目	Kinel 5504 (长玻璃纤维增强)	Kinel 5514 (短玻璃纤维增强)	Kinel 5515 (良流动性品级)
相对密度	1.90	1.70	1.60
成型收缩率, %	0.20	0.20	0.20
拉伸强度, MPa			
25℃	190	45	
250℃	160		
弯曲强度, MPa			
25℃	350~400	150	120
250℃	250~300	125	100
弯曲弹性模量, GPa			
25℃	25.0	13.1	8.5
250℃	18.0	10.5	6.0
冲击强度 (缺口), J/m	31		
洛氏硬度 (M)	120	126	

(续表)

项 目	Kinel 5504 (长玻璃纤维增强)	Kinel 5514 (短玻璃纤维增强)	Kinel 5515 (良流动性品级)
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	1.5	3.5	
热变形温度 (0.45MPa), $^\circ\text{C}$	360	350	340
介电常数 (10^6Hz)	4.7	4.5	5.2
介质损耗角正切 (10^6Hz)	0.009	0.017	0.003
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	9.2×10^{15}	11×10^{15}	1.5×10^{15}
介电强度, kV/mm	20	18	21

表 3-2-22 双马来酰亚胺模塑料 Kinel 5504 在 250°C 热老化后的机械性能

热老化时间, h	弯曲强度, MPa	弯曲弹性模量, GPa
0	380	25.0
1 000	280	18.0
1 500	260	16.5
2 000	250	16.0
2 500	240	15.5

(三) 加工和应用

双马来酰亚胺 B 阶树脂主要采用模压和传递模压等方法成型加工。

Kinel 5504 和 5514 可通过模压成型制得制品。模压成型条件: 模压温度 $230\sim 250^\circ\text{C}$, 压力 $10\sim 30\text{MPa}$, 固化时间 2min 1mm 厚。脱模后再将制品放在加热炉中于 250°C 后处理 24h, 或者于 200°C 后处理 48h。

Kinel 5515 流动性好, 固化速度快, 可采用传递模压方法加工成制品。成型条件: 模压温度 200°C , 压力 $30\sim 60\text{MPa}$, 固化时间 1min 1mm 厚。后固化条件 200°C , 24h。

双马来酰亚胺塑料主要用于机械、电子电器、汽车和航空航天等领域。在机械领域, 用于制造齿轮、轴承、轴承保持架、活塞环、垫片等; 在电子电器领域, 用于制作电子计算机印刷基板、耐热仪表板、二极管、半导体开关元件的壳体等; 在汽车领域, 用于制造发动机零件、齿轮箱、轴杆和电器零件等; 在航空航天领域, 用于制作喷气发动机的套管和导弹壳体等。

此外, 它还可用作原子能机器零件和砂轮粘合剂等。

(四) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 四川东方绝缘材料厂

型号 D-541

2. Rhône-Poulenc S. A. (法国)

商品名称 Kinel 5504、5514、5515、5505、5508 等

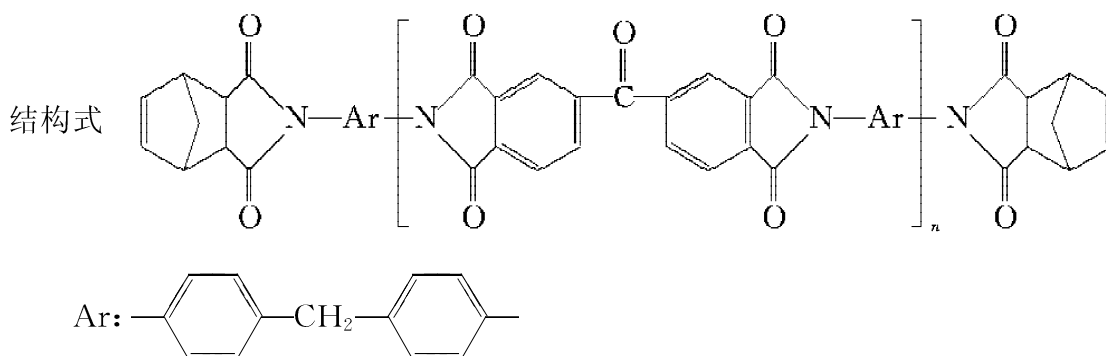
3. General Electric Co. (美国)

商品名称 Gemon 2010、3010 等

二、NA 封端聚酰亚胺

中文名称 NA 封端聚酰亚胺

英文名称 NA-terminated polyimide



(一) 发展简史

NA 封端聚酰亚胺是由美国 TRW 公司首先开发成功并于 1968 年实现工业化生产的,商品牌号 P13N。1972 年,美国 Hughes Aircraft 公司开发成功 P13N 的改性产品 PMR-15。

国内中国科学院化学研究所和上海市合成树脂研究所曾进行 NA 封端聚酰亚胺的研制,并少量生产。

(二) 生产方法

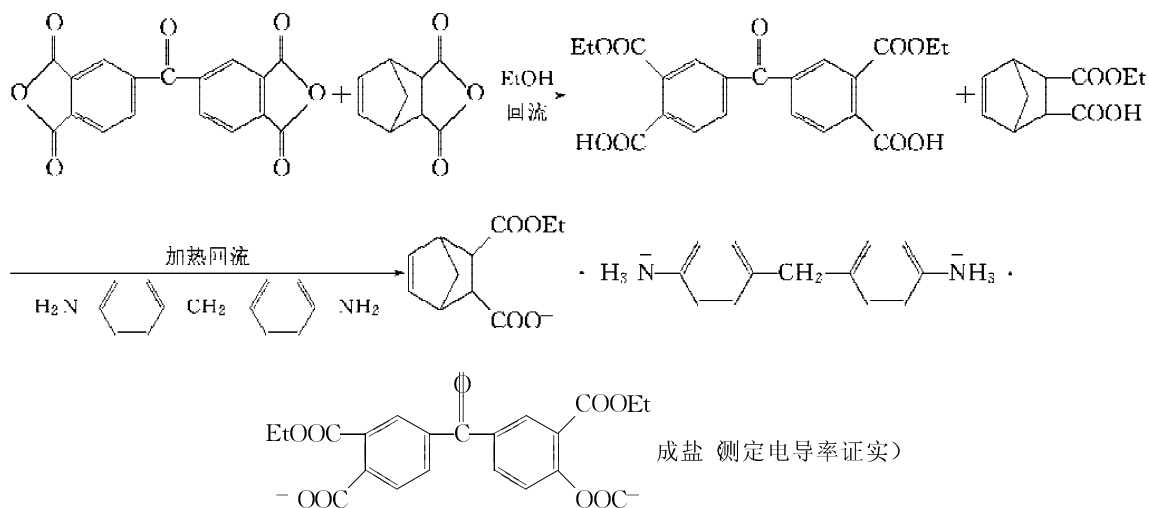
NA 封端聚酰亚胺是一类最终反应由 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐 (NA)或 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸单乙酯 (NE)进行端基封闭的聚合物。

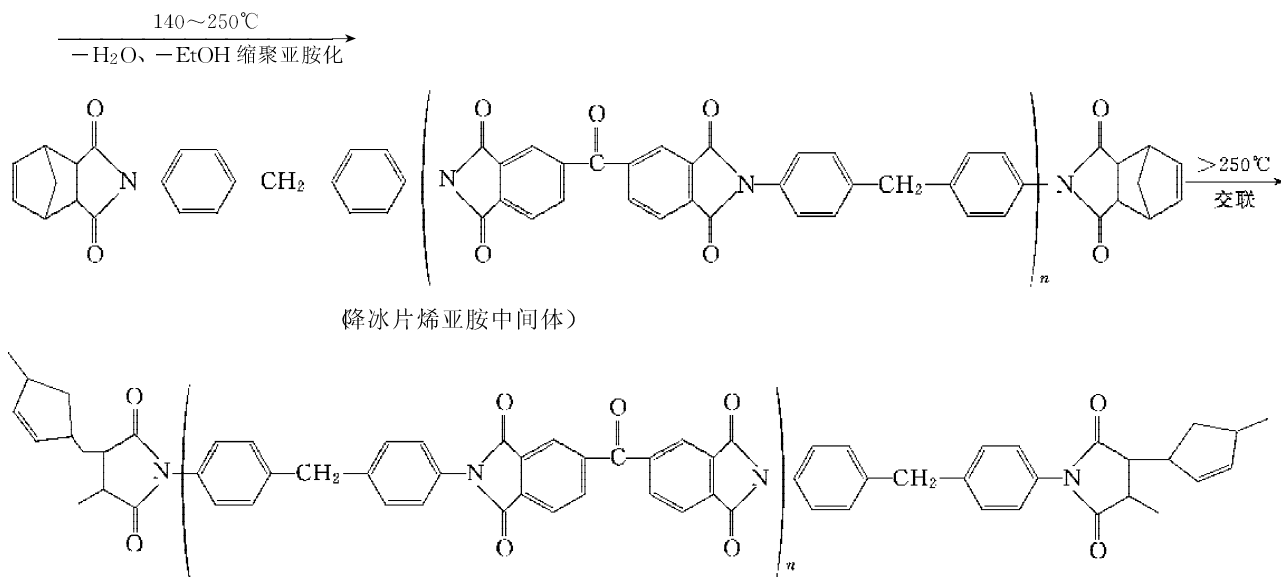
P13N 由 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐与 4, 4'-二氨基二苯甲烷,在极性溶剂中缩聚制得带有端氨基的聚合物溶液,再加入 NA 经加成反应而得。

PMR-15 采用单体现场加成聚合技术制取。单体现场加成聚合技术是先使芳香族二酐二酯与芳香族二胺在乙醇溶剂中形成盐溶液,在成型过程中,聚合、亚胺化和交联反应同时进行。

将 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐和 NA 加到乙醇中回流反应,待完全溶解后生成二苯甲酮二羧酸二乙酯和 NE。然后将 4, 4'-二氨基二苯甲烷分批加入,回流搅拌直到反应物均匀透明,通过测定溶液的电导率,证实已成盐反应即告结束。溶液的固含量高达 50%。加工过程中流动性好,适合制造大型和形状复杂的制品。

反应式如下:





(三) 性能

NA 封端聚酰亚胺 P13N 模压制品具有热稳定性好,长期使用温度高 (大于 260°C) 及高温下机械性能优良等特点。其层压板孔隙率低,小于 2%。缺点是预聚物中的溶剂有毒,吸水性强,成本高。

PMR-15 成本低,毒性小,而且制品热稳定性优于 P13N,长期使用温度大于 280°C 。用它制得的复合材料机械性和耐热性优异,制品孔隙率低 (小于 1.5%)。表 3-2-23 示出了 NA 封端聚酰亚胺 PMR-15 复合材料的性能。

表 3-2-23 PMR-15 聚酰亚胺复合材料的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.80~1.87	热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	>280
拉伸强度,MPa	269	介电常数 (10^6Hz)	4.58
压缩强度,MPa	337	介质损耗角正切 (10^6Hz)	0.006 2
弯曲强度,MPa	550~650	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	8.7×10^{15}
弯曲弹性模量,GPa	22	介电强度,kV/mm	29
冲击强度,kJ/m ²	144	孔洞率,%	0.5~1.5

(四) 加工与应用

NA 封端聚酰亚胺主要采用模压和层压法加工成制品。

PMR-15 模压成型条件:亚胺化温度: $140\sim 250^{\circ}\text{C}$, 时间 1~2h; 交联温度 $250\sim 316^{\circ}\text{C}$, 压力 1.4~7.0MPa, 时间 1h; 然后在 316°C , 常压下后固化 16h。

制备复合材料时,通常用浸渍法或缠绕法制得坯料,再用坯料模压成型。

NA 封端聚酰亚胺主要用于制造复合材料,用于飞机和电器等领域,如喷气式飞机的引擎零件和外壳,印刷线路板,电机槽楔,定、转子的绝缘侧板等。另外,它也可用作胶粘剂。

(五) 主要生产厂家及商品型号

1. 中国科学院化学研究所
2. 上海市合成树脂研究所

型号 YB-10

3. TRW Co. (美国)

型号 P13N、P105AC、PMR-15 II 型、LARC-160

4. Hughes Aircraft Co. (美国)

型号 PMR-15

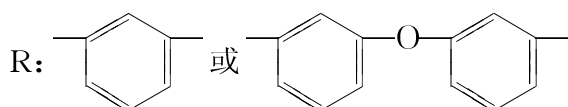
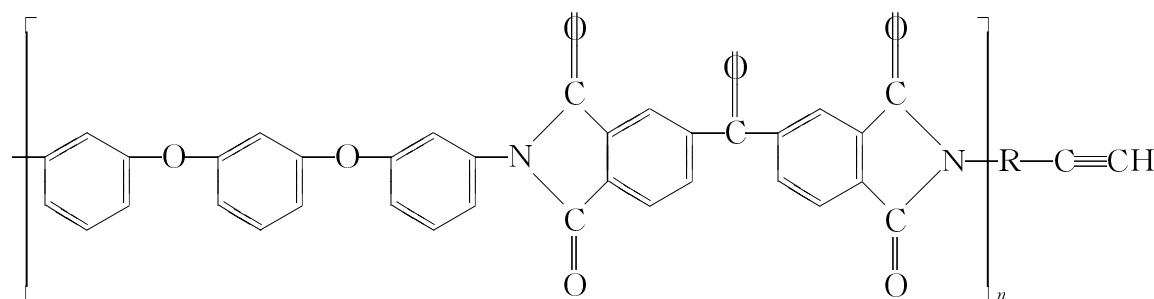
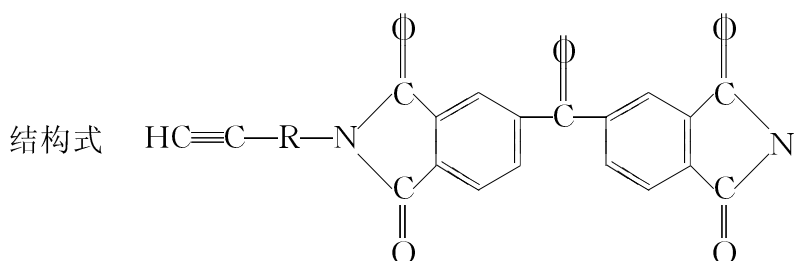
5. NASA Langley (美国)

型号 Larc-13、Larc-160

三、乙炔封端聚酰亚胺

中文名称 乙炔封端聚酰亚胺

英文名称 ethynyl-terminated polyimide



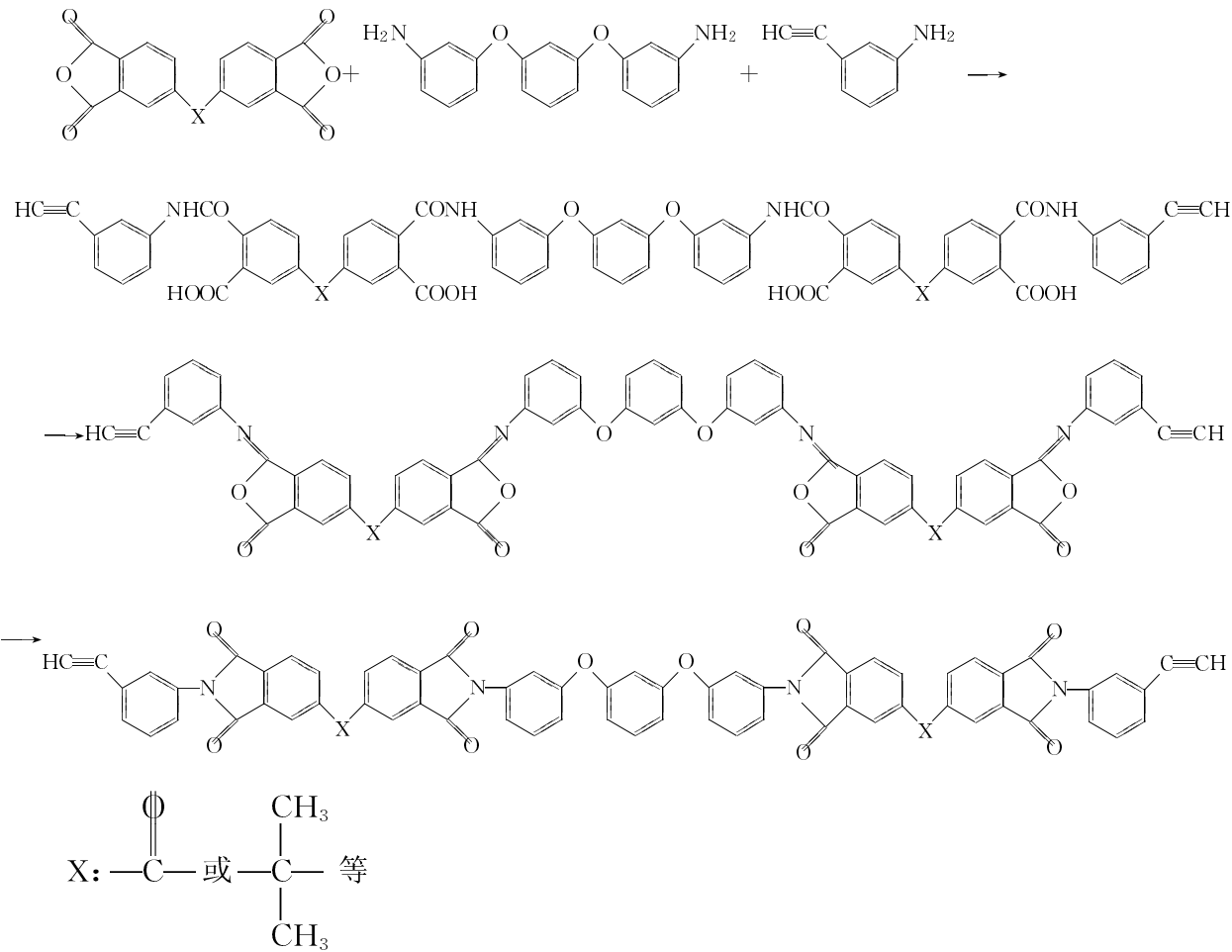
(一) 发展简史

乙炔封端聚酰亚胺由美国 Hughes Aircraft 公司于 1974 年开发成功,以后转交美国 Gulf Oil Chem. 公司生产。商品名称 Therimid,有 HR-600、HR-602、HR-650、HR-700 等多个品级,其中以 HR-600 为最重要。国内中国科学院兰州化学物理研究所曾进行研制。

(二) 生产方法

以芳香族苯酮二酐、间位二氨基多苯醚和 3-氨基苯乙炔为原料,在 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等极性溶剂中进行加成反应,合成带乙炔端基的聚酰胺酸,经化学亚胺化得到熔点较低,溶解性较好的异亚胺,再经热转化成亚胺。成型时,当加热到 200~250℃ 时发生交联反应,乙炔端基在交联过程中三聚而环化,形成芳环结构。

反应式如下：



(三) 性能

乙炔封端聚酰亚胺具有优异的耐热性，长期使用温度 300℃ 以上。在固化成型过程中没有挥发物产生，制品孔洞率低。机械性能和耐热氧化性优良，耐磨性能好。表 3-2-24 示出了乙炔封端聚酰亚胺 HR-600 的性能。图 3-2-13 示出了在 316℃ 下石墨纤维增强 HR-600 的弯曲强度保持率与时间的关系。图 3-2-14 为在 316℃ 下石墨纤维增强 HR-600 的热失重与时间的关系。由图可知，石墨纤维增强的乙炔封端聚酰亚胺耐热性极为优异，在 316℃ 高温下，经过 1 000h，其弯曲强度保持率仍有 60% 以上，热失重仅 10% 左右。

另外，HR-600 与二硫化钼复合，在高速和高载荷下都是一种十分理想的耐磨材料。

表 3-2-24 乙炔封端聚酰亚胺 HR-600 的性能

项 目	数 值
拉伸强度, MPa	97
伸长率, %	2.6
拉伸弹性模量, GPa	3.79
弯曲强度, MPa	124~125
弯曲弹性模量, GPa	4.48~4.55
压缩强度, MPa	214
介电常数 $9 \times 10^6 \sim 12 \times 10^6 \text{ Hz}$	3.13~3.14
介质损耗角正切 $9 \times 10^6 \sim 12 \times 10^6 \text{ Hz}$	0.0048~0.0068

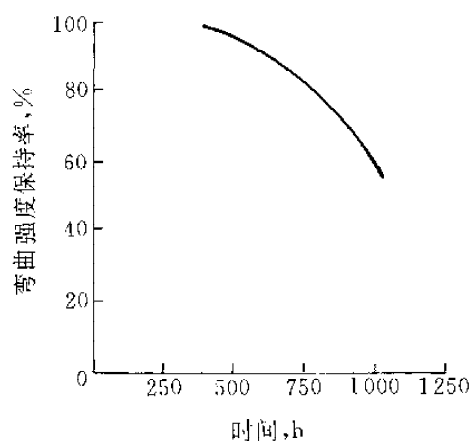


图 3-2-13 石墨纤维增强的乙炔封端聚酰亚胺 HR-600 的弯曲强度保持率与时间的关系 (316°C)

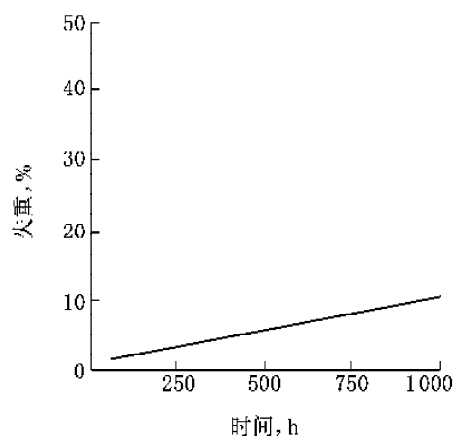


图 3-2-14 石墨纤维增强的乙炔封端聚酰亚胺 HR-600 的热失重与时间的关系 (316°C)

(四) 加工与应用

乙炔封端聚酰亚胺主要用模压和层压方法成型。模压成型固化条件: 温度 250~260°C, 压力 14MPa, 时间 2h; 后固化条件: 温度 316°C, 时间 4~48h。

带乙炔基的单体合成困难, 造成了乙炔封端聚酰亚胺的生产成本高, 因而限制了它的发展。乙炔封端聚酰亚胺主要用于制造玻璃纤维或石墨纤维等的增强材料, 作为飞机等的结构部件。也用来制作高温胶粘剂和清漆等。

(五) 主要生产厂家及商品名称

Gulf Oil Chem. Co. (美国)

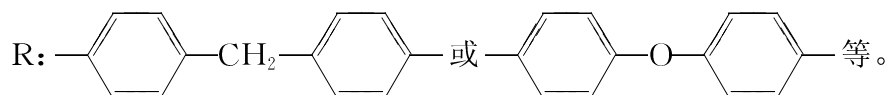
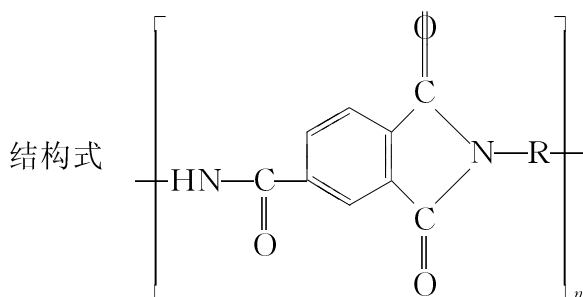
商品名称 Thermid

第五节 改性聚酰亚胺

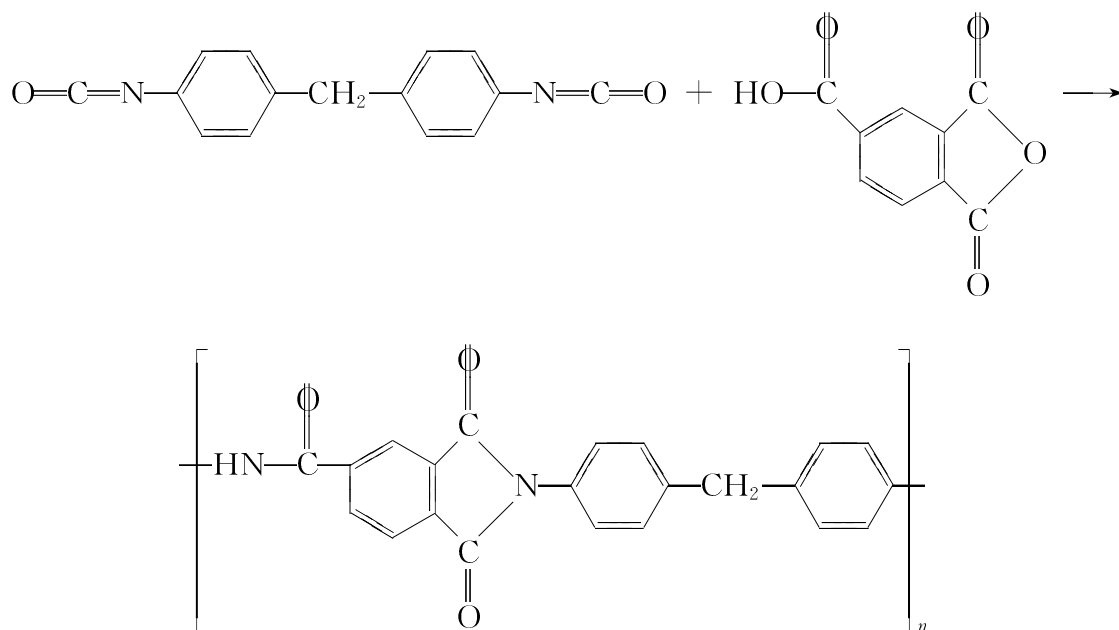
一、聚酰胺酰亚胺

中文名称 聚酰胺酰亚胺

英文名称 Polyamide-imide, 缩写代号 PAI



聚反应一步合成聚酰胺酰亚胺。缩聚反应温度 120~140℃。反应式如下：



(三) 性能

由于在聚酰亚胺的分子主链中引入了酰胺键,与均苯型聚酰亚胺相比,明显地改善了加工性能,可用注射方法成型。除长期使用温度略低于均苯型聚酰亚胺外,其机械强度、刚性、耐磨性、耐碱性、电绝缘性和耐辐照性等均相当或优于均苯型聚酰亚胺。表 3-2-25 示出了聚酰胺酰亚胺典型品级的性能。

表 3-2-25 聚酰胺酰亚胺的性能

项 目	Torlon 4203L (通用级,非增强)	Torlon 9040 (40%玻纤增强)
相对密度	1.42	1.68
吸水率 (23℃, 24h), %	0.33	0.21
拉伸强度,MPa	191.1	219.5
伸长率,%	15	7
拉伸弹性模量,GPa	4.8	14.8
弯曲强度,MPa	240.1	358.7
弯曲弹性模量,GPa	5.0	14.5
冲击强度 (6.2mm), J/m		
缺口	144	80
无缺口	1 068	960
洛氏硬度 (E)	86	107
热变形温度 (1.82MPa), °C	278	280
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /°C	3.1	1.3
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0
氧指数,%	45	47
介电常数 (10 ³ Hz)	4.2	4.3
介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	0.026	0.040
体积电阻率,Ω·cm	2×10 ¹⁷	5×10 ¹⁶
表面电阻率,Ω	5×10 ¹⁸	9×10 ¹⁷
介电强度 (1.02mm), kV/mm	23.6	19.5

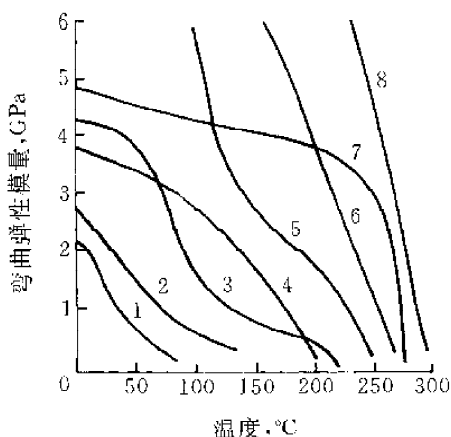


图 3-2-15 各种工程塑料的弯曲弹性模量与温度的关系

1—PBT；2—PA66；3—PPS；4—PEEK；
5—PPS (玻纤含量 40%)；6—PEEK (玻纤含量 30%)；7—聚酰胺酰亚胺；8—聚酰胺酰亚胺 (玻纤含量 30%)

2. 热性能

聚酰胺酰亚胺的热变形温度为 278℃ (1.82MPa 载荷)，玻璃化温度为 280~290℃，长期使用温度范围为 -200~220℃。

在 200℃ 经 1500h 热老化后，聚酰胺酰亚胺拉伸强度仍保持 80%，虽然比聚酰亚胺、聚四氟乙烯等 100% 的强度保持率要低，但拉伸强度的绝对值仍高达 158MPa (表 3-2-26)。

3. 其它性能

聚酰胺酰亚胺的氧指数达 45%，阻燃性能良好，其主要品级的阻燃性均可达到 UL94 V-0 级。

聚酰胺酰亚胺的介电强度高，电绝缘性能优异，其体积电阻率高达 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级，表面电阻率高达 $10^{18} \Omega$ 数量级 (见表 3-2-23)。

聚酰胺酰亚胺耐化学药品性能优良。能耐脂肪烃、芳香烃、氯化烃及几乎所有的酸，但不耐浓碱、饱和水蒸气及由浓硫酸和浓硝酸组成的混酸。

表 3-2-26 各种工程塑料在 200℃ 热老化后室温测定的拉伸强度

(单位:MPa)

名 称	200℃ 热老化时间, h						
	0	100	250	500	750	1 000	1 500
聚酰胺酰亚胺	192	190	189	186	172	167	158
均苯型聚酰亚胺 (60%玻纤)	91	97	97	97	97	94	91
聚苯硫醚 (40%玻纤)	162	166	161	160	143	130	116
聚醚砜 (40%玻纤)	159	161	136	106	90	85	79
尼龙 66 (60%玻纤)	218	169	137	130	120	109	84
PBT (40%玻纤)	136	140	127	104	67	49	35
聚四氟乙烯 (20%玻纤)	79	82	81	80	79	79	79

和均苯型聚酰亚胺相同，聚酰胺酰亚胺也具有优良的耐辐照性能，经 10^7Gy γ 射线照射，拉伸强度仅下降 7%。图 3-2-16 示出了聚酰胺酰亚胺在 γ 射线辐照下的性能变化情况。

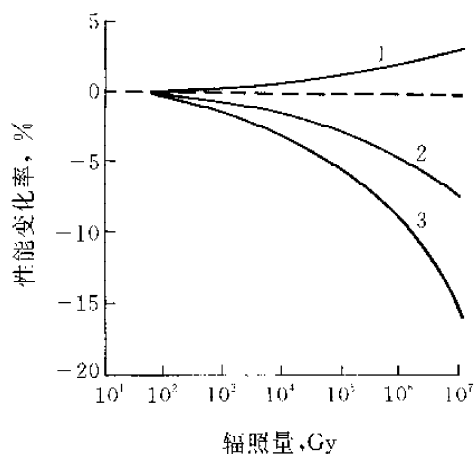


图 3-2-16 聚酰胺酰亚胺在 γ 射线辐照下的性能变化
1—弯曲弹性模量;2—拉伸强度;3—伸长率

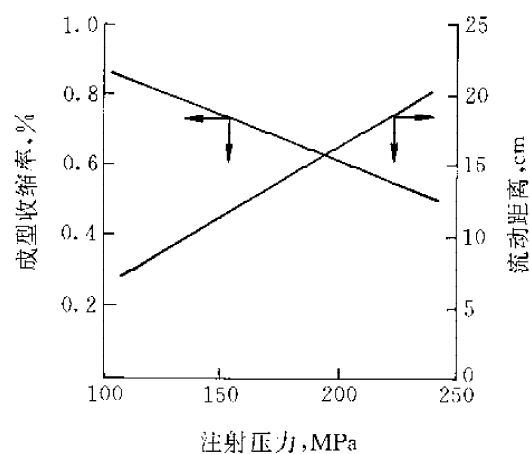


图 3-2-17 聚酰胺酰亚胺注射成型时注射压力与流动距离及成型收缩率的关系

(四) 成型加工

聚酰胺酰亚胺主要采用注射成型和层压成型方法加工,还可采用浸渍法或流涎法制备薄膜。

1. 注射成型

由于聚酰胺酰亚胺的熔体粘度高,而且在高温下分子量会增大,所以需要采用特制的不带止逆装置的螺杆。压缩比 1.25~1.50;长径比 18:1~24:1;螺槽深度应大于 5.08mm,对于大直径的螺杆,螺槽深度可取螺杆直径的 10%;螺距应和螺杆直径相等。

由于聚酰胺酰亚胺具有特殊的流变性能,所以必须高速填充。通常采用高注射压力、大的泵容量和蓄能器组合的方式,以达到快速送出树脂的目的。

图 3-2-17 示出了聚酰胺酰亚胺注射成型时注射压力与流动距离及成型收缩率的关系。

表 3-2-27 示出了聚酰胺酰亚胺注射成型时有无蓄能器对填充速度的影响。实际上,在注射成型小型零件时,无蓄能器也能成型,但对于大型零件,加快填充速度十分重要,如果填充速度慢,则会造成注射量不足,因此,一般都备有蓄能器。

表 3-2-27 聚酰胺酰亚胺注射成型时有无蓄能器对填充速度的影响

零件名称	填充时间,s		填充速度,g/s	
	有蓄能器	无蓄能器	有蓄能器	无蓄能器
军用零件	0.10	0.40	99	26
通讯零件	0.14	0.24	85	65
连接器	0.27	0.53	82	43
棒	0.30	0.65	434	198
小圆板	0.50	1.20	578	238
大圆板	0.80	1.50	851	454

因为聚酰胺酰亚胺具吸湿性,所以物料在成型前应预干燥。预干燥条件:121℃,24h。

表 3-2-28 示出了聚酰胺酰亚胺的注射成型工艺条件。成型周期应尽可能短,以使物料在料筒内的停留时间短些。在允许的范围内,冷却时间以短些为好,但不能过短,否则会造

成成型不良。

表 3-2-28 聚酰胺酰亚胺注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
螺槽深度 (进料段), mm	≥ 5.08	前部	343
长径比	18~24	喷嘴温度, °C	371
压缩比	1.2~1.5	注射压力, MPa	≥ 140
料筒温度, °C		螺杆转速, r/min	40~60
后部	304	模具温度, °C	204~208
中部	327	成型收缩率, %	0.7

为进一步提高聚酰胺酰亚胺注射成型制品的性能,后固化是必要的。后固化条件依制品的厚度而异,对于 10mm 厚的制品,后固化条件是:165~170°C、24h, 240~245°C、24h, 250~260°C、24h。表 3-2-29 示出了后固化前后制品性能的比较情况。从表中可知,聚酰胺酰亚胺注射成型制品经后固化后,拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、伸长率等均有明显提高,这主要是因为后固化时,聚合物的分子量增大所致。

表 3-2-29 聚酰胺酰亚胺注射成型制品后固化对其性能的影响

项 目	后固化前	后固化后
拉伸强度, MPa	101	193
伸长率, %	3.1	12.3
拉伸弹性模量, GPa	5.0	4.9
弯曲强度, MPa	149	240
弯曲弹性模量, GPa	5.15	4.99
冲击强度 (缺口), J/m	37	138
热变形温度 (1.82MPa), °C	246	273

2. 层压成型

聚酰胺酰亚胺的层压成型,是先将玻璃布浸渍在预聚体溶液中,然后将浸有预聚体的玻璃布加热至 315°C,在接触压力下维持 2~4min 后,将压力升至 3.5~7.0MPa,并在此压力下冷却至 90°C 取出,经后固化即可得到层压制品。后固化条件是分别在 200°C、230°C、260°C、290°C 和 320°C 温度下各保持 2h。

3. 薄膜的制备

聚酰胺酰亚胺也可采用浸渍法或流涎法制成薄膜。

连续浸渍法的制造工艺:用 400mm 宽、0.05mm 厚的铝箔作连续载体。将浸有预聚体溶液的铝箔送入立式烘炉中,于 190°C 烘干,以除去溶剂。然后于 200~210°C 处理 2~4h,使预聚体脱水环化。待冷却后,将薄膜从铝箔上剥下来即可。

(五) 应用领域

聚酰胺酰亚胺具有优异的力学性能、耐热性、电绝缘性,加之,它又可注射成型,所以作为金属的代用品获得了广泛的应用。

1. 机械

与均苯型聚酰亚胺相比,聚酰胺酰亚胺具有更高的机械强度和极限 PV 值,能在更为苛刻的场合使用,而且可以注射成型,因此被广泛用于制造机械设备零部件,如阀座、油

压器密封垫、活塞环、轴承保持架、滚筒、凸轮、齿轮、轴承、发动机叶轮可动叶片、印刷机导向装置、压缩机条状密封垫片、油压汽缸滑动环、复印机隔热套筒和滑轮、滚筒用轴衬及止推垫圈等。

图 3-2-18 示出了用聚酰胺酰亚胺代替黄铜制造的接合轴承。主要利用聚酰胺酰亚胺的耐热性、耐磨性、滑动特性及可注射成型等特点。

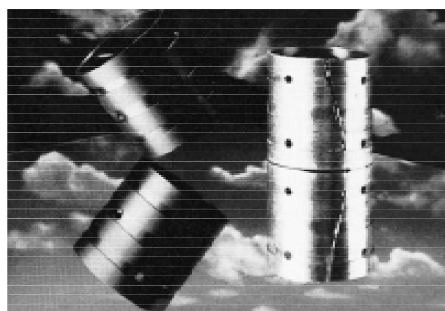


图 3-2-18 聚酰胺酰亚胺制造的接合轴承



图 3-2-19 聚酰胺酰亚胺制造的滚筒用轴衬

图 3-2-19 示出了用聚酰胺酰亚胺经注射成型制造的滚筒用轴衬。主要利用聚酰胺酰亚胺的耐磨性、滑动特性及耐化学药品性等特点。

2. 电子电器

聚酰胺酰亚胺用于电子电器领域,主要利用它在高温下所具有的优异的电绝缘性,以及阻燃性、耐磨性和尺寸稳定性等特点。

聚酰胺酰亚胺可用于制造电器开关、连接器、继电器、集成电路底板、集成电路插座、线圈绕线管、高频电子加热装置零件、电磁波屏蔽板等。例如,电器连接器要求能耐冲击和精密成型,以前多用聚邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 和弹簧制造,现利用聚酰胺酰亚胺具有的弹性和耐冲击性,经注射成型制得的连接器,使用效果良好,并简化了成型加工工艺。又如,用聚酰胺酰亚胺制造的集成电路插座,使用温度可达 220°C ,而以前采用玻璃纤维增强 PBT 制造,最高使用温度为 150°C ,使用聚苯硫醚制造,最高使用温度为 180°C 。

3. 车辆

聚酰胺酰亚胺在汽车上主要用作取代金属的结构件。例如,用于制造汽车发动机的活塞、活塞环、连杆、调速齿轮、进入阀座、弹簧底座、推进杆、推进杆导圈等。

对于在汽车上使用的塑料结构件,在其机械强度满足要求后,还应具备以下一些性能:

- ① 在 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内至少能耐 2 000h;
- ② 在 120°C 温度下工作 10^5h 以后,机械强度能保持 50% 以上;
- ③ 在 177°C 温度和载荷下具有优良的尺寸稳定性;
- ④ 在 150°C 温度下具有优良的耐化学药品性。

在各种工程塑料中,聚酰胺酰亚胺能够最充分地满足上述要求。表 3-2-30 示出了汽车上使用的各种工程塑料的相对比较值。从表中可知,聚酰胺酰亚胺具有最好的综合性能。

表 3-2-30 汽车上使用的各种工程塑料的相对比较值

项 目	聚酰胺酰亚胺	均苯型聚酰亚胺	聚甲醛	尼龙	聚四氟乙烯
耐热性	1	1	3	3	2
耐磨性	2	1	4	3	5
拉伸强度	1	2	4	3	5
冲击强度	3	4	3	2	1
耐蠕变性	2	1	3	3	4
耐水性	1	2	3	3	4
吸水性	2	4	5	3	1
弯曲弹性模量	1	2	3	4	5
介电强度	1	3	4	2	2

〔注〕 1 为最好,5 为最差。

4. 航空及宇航

聚酰胺酰亚胺在航空及宇航领域也有着广泛的应用,这是因为它具有优异的机械强度、刚性、耐热性和耐蠕变性。

在航空及宇航领域,聚酰胺酰亚胺可用于制造喷气式飞机发动机零件(轴衬、垫圈、衬垫、螺母等),动力控制离合器,门合叶轴承,油压零件,天线,雷达罩,燃料系统零件,压缩机零件,电器连接器隔板,以及火箭引擎零件等。

聚酰胺酰亚胺代替金属制造飞机和飞船上的零件,不仅在成型加工方面具有优越性,而且能减轻飞机和飞船的重量。

(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 哈尔滨油漆颜料总厂

型号 PAI-1、PAI-2

2. 中国科学院长春应用化学研究所

3. 上海电磁线一厂

4. Amoco Chemical Corp. (美国)

商品名称 Torlon

5. Westinghouse Electric Corp. (美国)

商品名称 Amanim (薄膜); Aramidyl (胶粘剂)

6. Anaconda Wire & Cable Co. (美国)

型号 AI-220

7. General Electric Co. (美国)

商品名称 Imidex

8. CCCP (苏联)

型号 CII

9. Rhône-Poulenc S. A. (法国)

型号 A-3

10. 日立化成工业株式会社(日本)

型号 HI-200、400、410 等

11. 东レ株式会社(日本)

型号 TI-1100、1500、5013、5031、5032、5133、5134 等

12. 日本电工株式会社

商品名称 デラエート

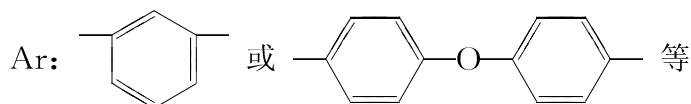
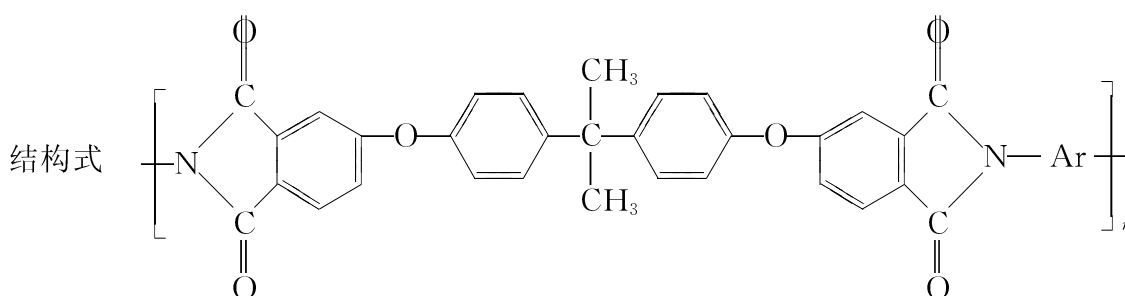
13. 住友电工株式会社(日本)

商品名称 スミサーム114

二、聚醚酰亚胺

中文名称 聚醚酰亚胺

英文名称 polyetherimide, 缩写代号 PEI



(一) 发展简史

美国 GE 公司于 1972 年开始研究开发聚醚酰亚胺, 1982 年建成年产 5 000t 生产装置, 商品名称 Ultem。由于聚醚酰亚胺综合性能好, 加工方便, 价格较低, 因而获得了迅速发展, 是聚酰亚胺系列产品中发展最快的品种。1986 年 GE 公司将其生产能力扩大到年产 8 000t。

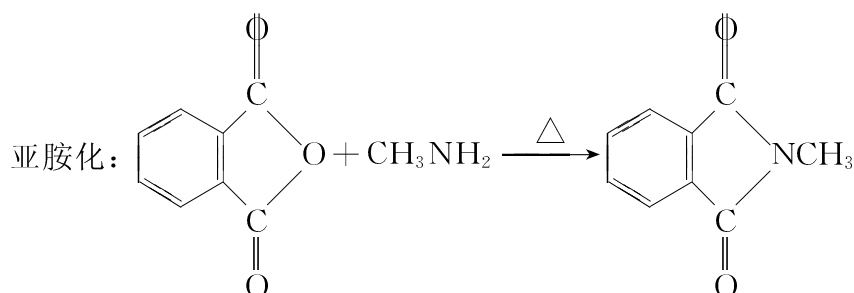
国内上海市合成树脂研究所于 20 世纪 80 年代初开始研制并获得成功, 1985 年起进行了试生产。

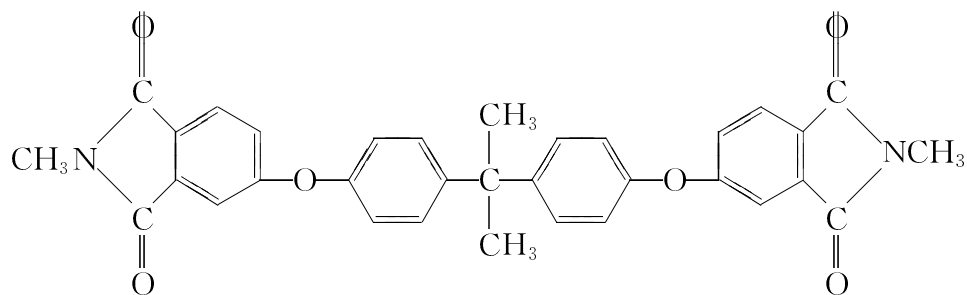
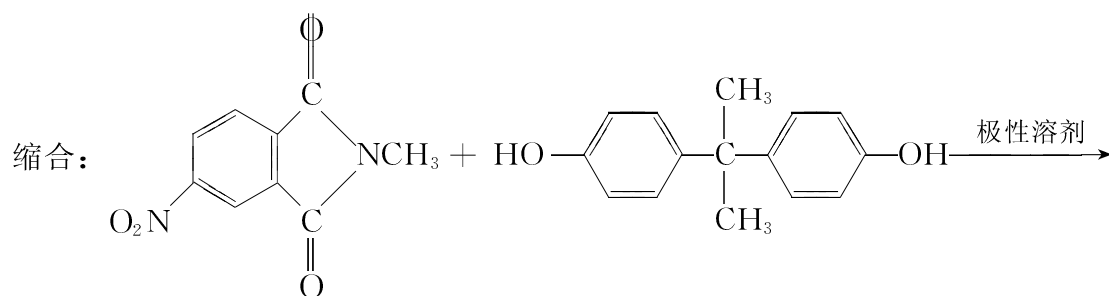
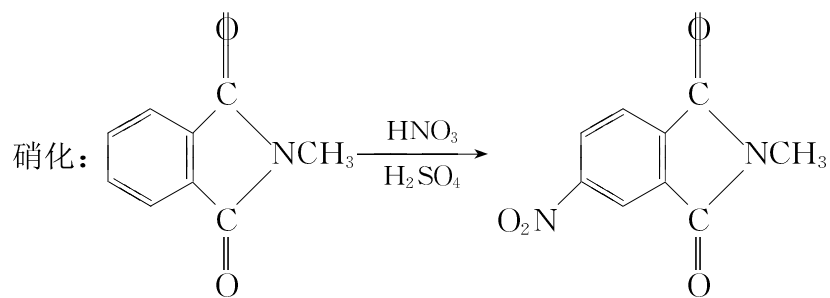
(二) 生产方法

工业化生产聚醚酰亚胺的方法是由双酚 A 二酐与芳香族二胺及适量的调聚剂 (苯胺、苯酐等), 经溶液聚合或熔融聚合而得。

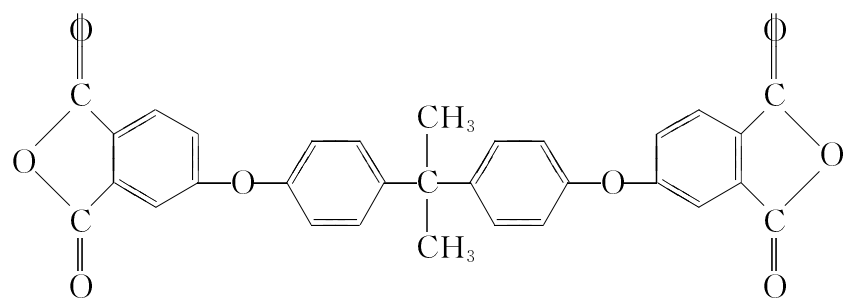
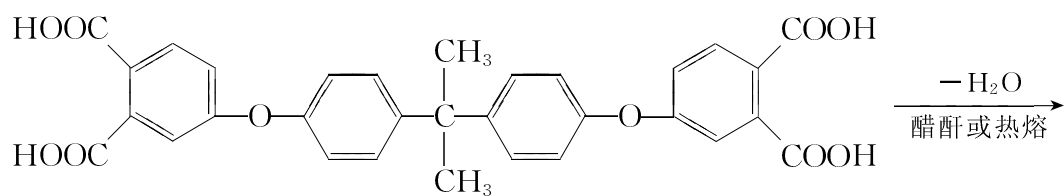
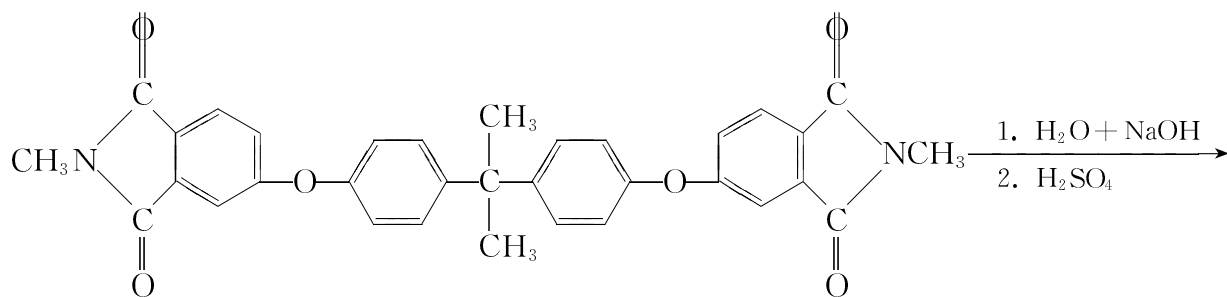
1. 双酚 A 二酐的合成

以苯酐为原料, 先经甲胺亚胺化、混酸硝化后, 在极性溶剂中与双酚 A 缩合, 再经水解、脱水成酐而得。反应式如下:





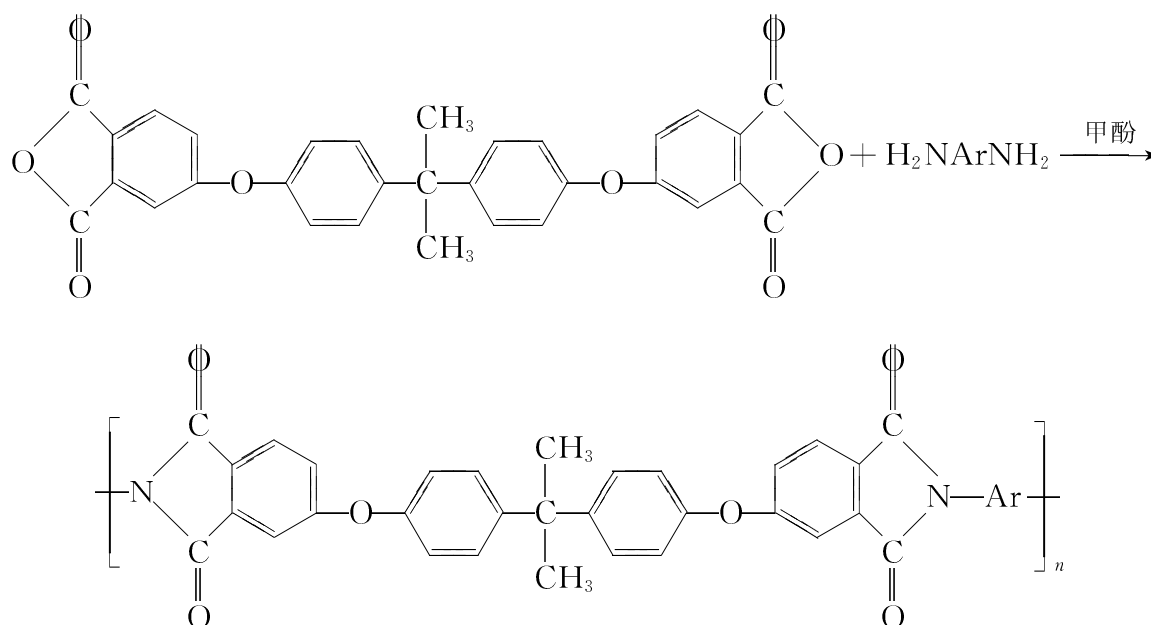
水解、成酐:



2. 溶液聚合

双酚 A 二酐和芳香族二胺 (间苯二胺、4, 4'-二氨基二苯醚等), 在甲酚等极性溶剂中, 在少量调聚剂存在下, 经高温缩聚制成聚醚酰亚胺。

反应式如下:



3. 熔融聚合

聚醚酰亚胺具有良好的熔融流动性, 而且在熔融状态下十分稳定, 因此也可采用熔融缩聚法进行生产。

熔融缩聚通常在双螺杆反应器中进行。反应温度 250~375℃, 物料停留时间 2~45min, 亚胺化程度 99%, 特性粘度大于 0.55。

(三) 性能

聚醚酰亚胺是一种分子结构中含有亚胺键和醚键的无定形聚合物, 它既能保持聚酰亚胺的各种优异性能, 又能用一般热塑料塑料的成型方法加工。

表 3-2-31 列举了聚醚酰亚胺 Ultem 部分品级的性能。图 3-2-20 和图 3-2-21 分别示出了聚醚酰亚胺 Ultem 各品级拉伸强度和弯曲弹性模量与温度的关系。从图中可知, 未增强的聚醚酰亚胺 (Ultem 1000) 即使在 180℃ 的高温下, 弯曲弹性模量仍具有 2.0GPa 这样高的数值, 这在未增强工程塑料中是十分突出的。

表 3-2-31 聚醚酰亚胺 Ultem 的性能

项 目	Ultem 1000 (未增强)	Ultem 2100 (10%玻纤增强)	Ultem 2200 (20%玻纤增强)	Ultem 2300 (30%玻纤增强)
相对密度	1.27	1.34	1.42	1.51
拉伸强度, MPa	105	120	140	160
拉伸弹性模量, GPa	3.0	4.5	6.9	9.0
断裂伸长率, %	68~80	6	3	3
弯曲强度, MPa	145	200	210	230

续表)

项 目	Ultem 1000 (未增强)	Ultem 2100 (10%玻纤增强)	Ultem 2200 (20%玻纤增强)	Ultem 2300 (30%玻纤增强)
弯曲弹性模量, GPa	3.3	4.5	6.2	9.0
压缩强度, MPa	140	160	170	175
压缩弹性模量, GPa	2.9	3.1	3.5	3.8
悬臂梁冲击强度, J/m				
缺口	50	60	90	100
无缺口	1300	490	490	440
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	5.6	3.2	2.5	2.0
洛氏硬度 (M)	109	114	118	125
玻璃化温度, $^\circ\text{C}$	217			
热变形温度, $^\circ\text{C}$				
1.82MPa 载荷	200	207	209	210
0.45MPa 载荷	210	210	210	212
吸水率 (23 $^\circ\text{C}$, 24h), %	0.25	0.28	0.26	0.18
氧指数, %	47	47	50	50
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0
介电常数 (10 ³ Hz)	3.15	3.50	3.50	3.70
介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	0.0013	0.0014	0.0015	0.0015
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	6.7×10^{17}	1.0×10^{17}	7.0×10^{16}	3.0×10^{16}
成型收缩率, %	0.5~0.7			

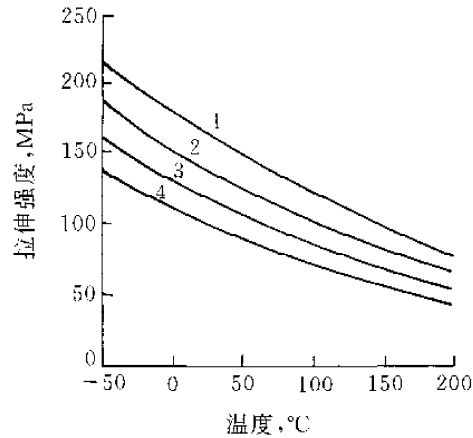


图 3-2-20 聚醚酰亚胺拉伸强度与温度的关系

1—Ultem 2300; 2—Ultem 2200;
3—Ultem 2100; 4—Ultem 1000

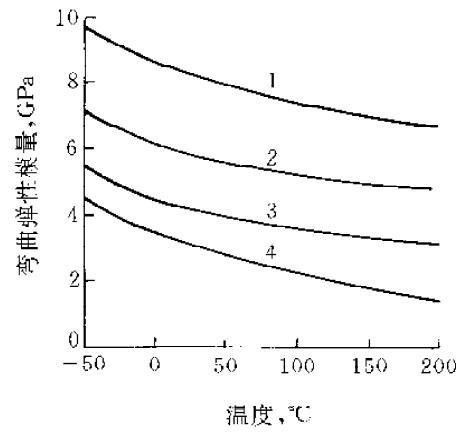


图 3-2-21 聚醚酰亚胺弯曲弹性模量与温度的关系

1—Ultem 2300; 2—Ultem 2200;
3—Ultem 2100; 4—Ultem 1000

聚醚酰亚胺的成型收缩率低,为 0.5%~0.7%;成型后不产生内应力,不会开裂;线膨胀系数小,耐蠕变性好。因此,聚醚酰亚胺具有优良的尺寸稳定性。

在非结晶性工程塑料中,聚醚酰亚胺显示了最好的耐化学药品性能。它几乎不为所有的脂肪族烃所侵蚀,对稀酸、稀碱和汽油也有良好的抵抗能力。表 3-2-32 示出了

上海市合成树脂研究所制造的聚醚酰亚胺塑料 PEI-P 在部分化学药品中弯曲强度的变化情况。

表 3-2-32 聚醚酰亚胺 PEI-P 在部分化学药品中浸 1 000h 后的性能变化

化学药品名称	弯曲强度,MPa	
	23℃	180℃
无	131.3	55.9
汽油	127.4	61.7
甲苯	125.4	57.8
真空泵油	132.3	56.8
浓盐酸	121.5	56.8
10%硫酸	128.4	63.7
5%氢氧化钠	132.3	59.8

图 3-2-22 示出了未增强聚醚酰亚胺 Ultem 1000 在水中的耐老化性。从图中可知,聚醚酰亚胺即使在沸水中经 10⁴h 老化后,还能保持拉伸强度的 85%。

聚醚酰亚胺还具有优异的电性能。其体积电阻率高达 10¹⁷ 数量级,介质损耗角正切低,为 (1~3)×10⁻³。而且,在 150℃以下其介质损耗角正切和介电常数随温度的变化甚微 (表 3-2-33)。

聚醚酰亚胺阻燃性能优异,Ultem 各品级的阻燃性能均可达到 UL94 V-0 级。氧指数相当高,为 47%,仅次于氟塑料。燃烧时烟雾密度低,有毒气体含量少。

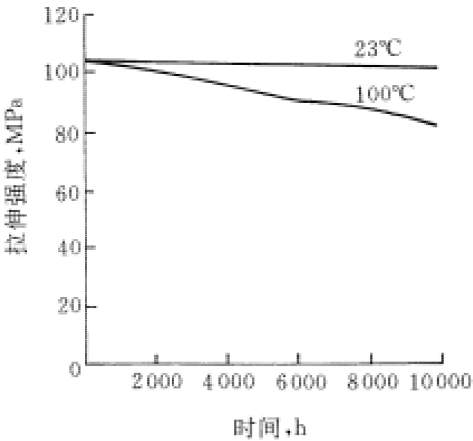


图 3-2-22 聚醚酰亚胺在水中的耐老化性

表 3-2-33 Ultem 1000 在 25℃和 150℃温度下的电性能

项 目	25℃	150℃
介电常数		
60Hz	3.15	3.08
10 ³ Hz	3.15	3.06
10 ⁵ Hz	3.13	3.05
介质损耗角正切		
60Hz	0.001 3	0.003 0
10 ³ Hz	0.001 3	0.003 0
10 ⁵ Hz	0.003 0	0.005 0
体积电阻率,Ω·cm	6.7×10 ¹⁷	1.0×10 ¹⁵
介电强度,kV/mm	28	
耐电弧性,s	126	

表 3-2-34 示出了聚醚酰亚胺 PEI-P 经 10^7Gy γ 射线辐照后的性能变化。从表中可知,经辐照后聚醚酰亚胺的弯曲强度和冲击强度保持不变。

表 3-2-34 聚醚酰亚胺 PEI-P 经 10^7Gy γ 射线辐照后的性能变化

项 目	辐照前	辐照后
弯曲强度,MPa		
室温	131.2	132.3
180℃	55.9	58.8
冲击强度,kJ /m ²		
无缺口	90	94
缺口	6	6

(四) 成型加工

聚醚酰亚胺具有热塑性塑料典型的加工性能,能用注射、挤出、吹塑等方法加工制造各种形状复杂或薄壁制品。树脂热稳定性良好,可多次加工而不分解。

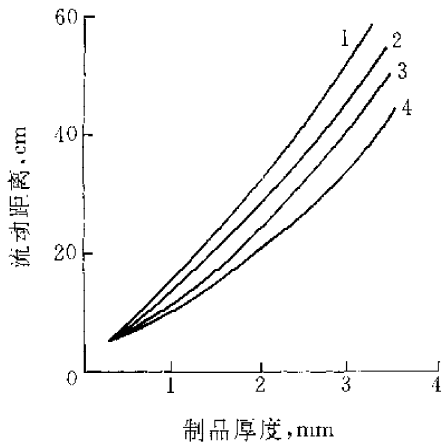


图 3-2-23 聚醚酰亚胺注射制品厚度与流动距离的关系
温度 370℃,压力 140MPa,模温 150℃)
1—Ultem 1000; 2—Ultem 2100;3—Ultem 2200;
4—Ultem 2300

图 3-2-23 示出了聚醚酰亚胺 Ultem 注射制品厚度与流动距离的关系。表 3-2-35 示出了聚醚酰亚胺注射成型工艺条件。

(五) 应用领域

聚醚酰亚胺作为一种新型的特种工程塑料,广泛用于电子电器、汽车、飞机、宇航、机械、食品工业及医疗器材等领域。

1. 电子电器

在电子电器领域,聚醚酰亚胺制造的零部件获得了广泛的应用,包括强度高、电绝缘性好和尺寸稳定的连接件,高压断路器支架,普通和微型继电器外壳,印刷线路板,接插件,开关底座,线圈绕线管,软性电路,电线包覆和高精密光纤连接器等。

表 3-2-35 聚醚酰亚胺注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
螺杆长径比	16~24	注射压力,MPa	70~126
螺杆压缩比	1.5~3.0	背压,MPa	0.4~3.0
料筒温度,℃		保持压力,MPa	50~80
前部	310~325	模具温度,℃	65~175
中部	315~395	螺杆转速,r /min	50~400
后部	320~405	保压时间,s	5~10
喷嘴温度,℃	325~410	冷却时间,s	5~10

用聚醚酰亚胺取代金属制造的光纤连接器,可使该元件结构最佳化,简化制造和装配步骤,保持精确的尺寸,并能使最终产品的成本降低约 40%。

图 3-2-24 示出了聚醚酰亚胺制造的印刷电路板。主要利用聚醚酰亚胺的阻燃性、耐热性、电绝缘性和尺寸稳定性等特点。

2. 汽车

聚醚酰亚胺具有优良的力学性能、耐热性和耐化学药品性,所以它在汽车领域的应用日益增多,如汽车的热交换器元件,汽车中的电器零件,化油器外罩和阀盖,仪表罩,高功率车灯和指示灯,以及空调温度传感器等。

3. 飞机和宇航

用聚醚酰亚胺 Ultem 1613 经挤出成型制得的耐冲击性板材,可用于制造飞机的各种零部件,如舷窗、座椅靠背、内壁板、门覆盖层等;用聚醚酰亚胺和碳纤维组成的复合材料,已用作新式直升飞机的结构零部件;聚醚酰亚胺泡沫塑料可用作运输机等飞机的绝热和隔音材料。

在宇航领域,聚醚酰亚胺可用作密封材料、电绝缘漆和电器外壳等。因其耐燃烧性好、发烟量低,用石墨纤维增强后可用作航天飞机引擎材料。

4. 机械

聚醚酰亚胺具有很高的强度、刚性,优良的耐磨性、耐水性和耐油性,所以它可用于制造各种机械零部件,如真空泵叶轮、输水管转阀的阀件、汽缸底座及各种齿轮、轴承等。

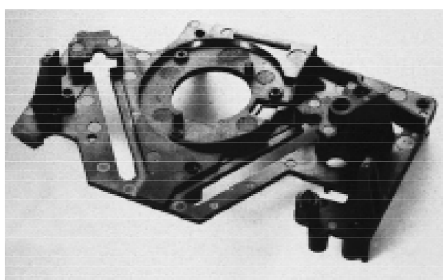


图 3-2-25 聚醚酰亚胺制造的
汽缸底座

图 3-2-25 示出了聚醚酰亚胺经注射成型制造的汽缸底座。主要利用聚醚酰亚胺的刚性、强度、尺寸稳定性和防静电等特点。

利用聚醚酰亚胺耐磨性和尺寸稳定性好,又能精密成型的特点,还可用于制造尺寸精度要求很高的钟表、照相机等的精密零件。

5. 食品工业

聚醚酰亚胺耐热性好,强度高,尺寸稳定,又具备食品卫生性,在食品工业中可用于制造各种食品加工机械,微波炉中使用的食品容器,以及食品包装材料等。

图 3-2-26 示出了聚醚酰亚胺制造的食品用托盘。

6. 医疗器材

聚醚酰亚胺具有优良的耐高压釜灭菌性,耐放射线灭菌性,优良的耐水解性、耐沸水性和耐水蒸气性,强度高,耐磨,尺寸稳定性好,所以近年来在医疗领域的应用越来越广。

采用聚醚酰亚胺制造的医疗器材有外科手术器械的手柄、托盘、夹具,齿科用器械,医用灯反射镜,以及假肢等。

7. 其它

聚醚酰亚胺具有很高的强度、耐热性和柔韧性,所以它还是优良的涂层和成膜材料,能形成适用于电子工业的涂层和薄膜,并可用于制造孔径 $< 0.1\mu\text{m}$ 、具有高渗透性的微孔薄膜。

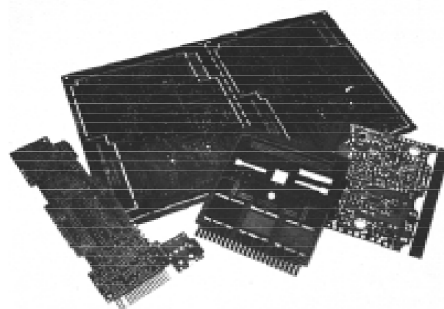


图 3-2-24 聚醚酰亚胺制造的
印刷电路板

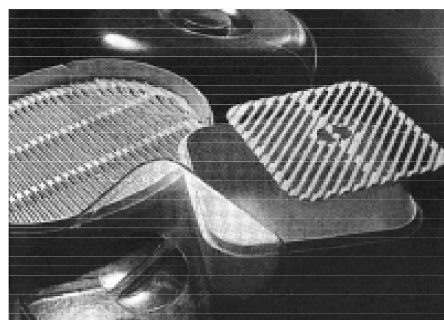


图 3-2-26 聚醚酰亚胺制造的食
品用托盘

另外,它还可用于制造原子能发电站的仪表零件,大炮炮膛用闭气环,编码轮,耐高温胶粘剂和高强度纤维等。

(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海市合成树脂研究所

型号 PEI-P、PEI-P-10G、PEI-P-20G、PEI-P-30G

2. General Electric Co. (美国)

商品名称 Ultem

3. 日本 GE plastics 株式会社(日本)

商品名称 Ultem

4. LNP Co. (美国)

型号 EF-1004、EF-1006、EF-1008 等

5. RTP Co. (美国)

商品名称 RTP、RWB

6. Thermofil Co. (美国)

型号 W-20FG、W-20NF、W-30FG、W-30NF、W-40NF

7. Compounding Technology Co. (美国)

型号 P120GF、P130GF、P140GF、P130CF、P140CF

8. ICI Americas Co. (美国)

型号 FEC-1004、FEC-1006、PDX-84367 等

9. AKZO plastics BV (荷兰)

型号 J-1106 20、J-1106 30、J-1106 40、J-1106 CF 30

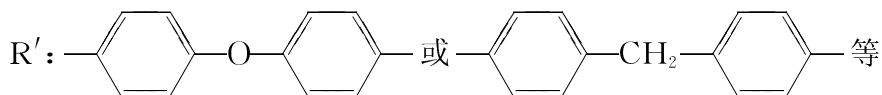
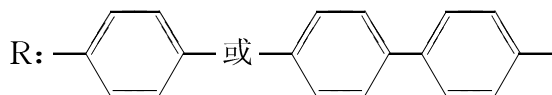
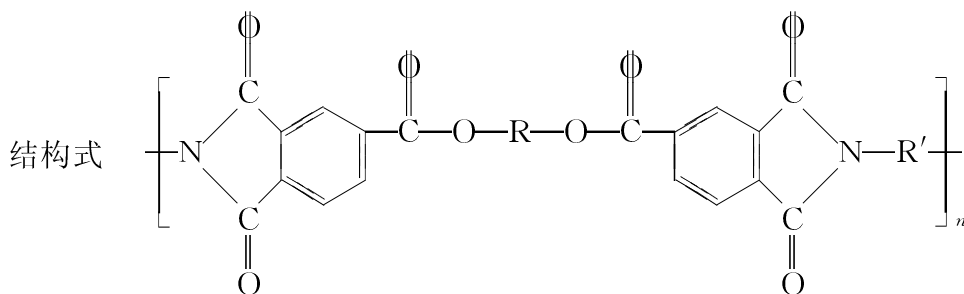
10. 大塚化学株式会社(日本)

商品名称 ウィスタット、ポチコン

三、聚酯酰亚胺

中文名称 聚酯酰亚胺

英文名称 polyesterimide



(一) 发展简史

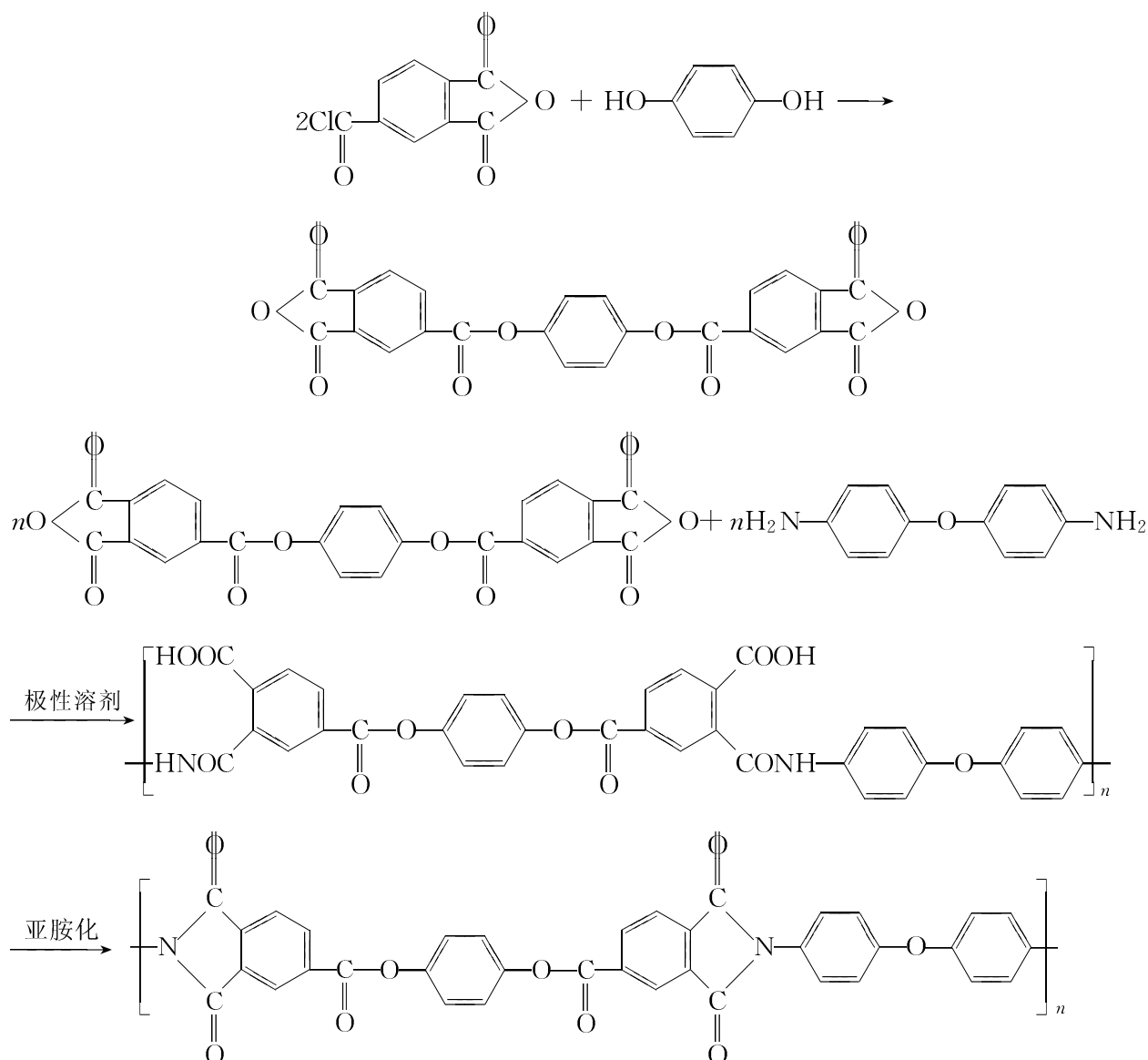
聚酯酰亚胺是美国 GE 公司最早生产的一个聚酰亚胺改性品种,商品名称 Imidex E。

1967 年起,国内中国科学院长春应用化学研究所、上海涂料研究所等单位进行研制,并制得了薄膜等制品。

(二) 生产方法

首先由偏苯三酸酐酰氯与对苯二酚反应,生成带有芳酯基团的二酐,再与芳香族二胺(如 4,4'-二氨基二苯醚等)在二甲基乙酰胺等极性溶剂中反应,生成聚酯酰胺酸,然后在 250℃ 以上高温下经亚胺化合成聚酯酰亚胺。

反应式如下:



也可改变加料次序,使部分二胺与对苯二酚同时加入偏苯三酸酐酰氯中,得到带有酰胺和芳酯的混合二酐,再与芳香族二胺反应,合成聚酯酰亚胺。

(三) 性能

聚酯酰亚胺既具有芳香族聚酯优良的电绝缘性能和机械性能,又具有聚酰亚胺的耐高温等特性,且耐化学药品性良好,加工性优于均苯型聚酰亚胺,在 230~240℃ 温度下可使用

2×10^4 h。表 3-2-36 示出了使用不同种类二元胺制得的聚酯酰亚胺塑料的力学性能。

表 3-2-36 聚酯酰亚胺塑料的力学性能

项 目	不同种类二元胺的聚酯酰亚胺		
	4, 4'-二氨基二苯醚	4, 4'-二氨基二苯基甲烷	二氨基二苯醚和二氨基二苯基甲烷各占 50% (摩尔比)
拉伸强度, MPa			
23℃	103	100	157
200℃	43.4	42.7	68.3
拉伸弹性模量, GPa			
23℃	3.03	3.75	5.45
200℃	1.33	1.32	2.44
断裂伸长率, %			
23℃	14	6	6
200℃	23	2	11

由聚酯酰胺酸制得的聚酯酰亚胺薄膜为坚韧的淡黄色透明薄膜, 使用温度可达 230℃, 并在此温度下仍能保持良好的物理机械性能。其高温氧化稳定性不如均苯型聚酰亚胺, 但比聚酯薄膜好。表 3-2-37 示出了聚酯酰亚胺薄膜的性能。

表 3-2-37 聚酯酰亚胺薄膜性能

项 目	国产薄膜	美国 GE 公司薄膜
拉伸强度, MPa	100~110	105
断裂伸长率, %	14.7	14.0
长期耐热性		240℃, 1 000h
表面电阻率, Ω	1.98×10^{16}	
介电常数 (10^6 Hz)	2.71	3.10
介质损耗角正切 (10^6 Hz)	6.9×10^{-3}	
(10^3 Hz)		6.0×10^{-3}
介电强度, kV/mm	154	

(四) 加工和应用

聚酯酰亚胺可加工成薄膜和塑料, 薄膜的加工工艺和均苯型聚酰亚胺相似, 只是亚胺化温度比均苯型聚酰亚胺低些。合成反应制得的聚酯酰亚胺酸溶液, 通过浸渍法或流涎法加工成薄膜, 亚胺化温度一般为 250~300℃。

塑料的加工工艺是, 先由聚酯酰胺酸制成模塑粉, 再由模塑粉经模压成型制得聚酯酰亚胺塑料。

聚酯酰亚胺主要用于制作耐热绝缘薄膜, F、H 级绝缘漆, 电缆被覆层, 半导体封装料及纤维等。

(五) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. General Electric Co. (美国)

商品名称 Imidex E

2. Herberts Co. (美国)

型号 E3520

3. Schenectady Co. (美国)

商品名称 Isomid

4. 住友电工株式会社(日本)

商品名称 スミサーム

第六节 聚酰亚胺的分析方法

一、聚酰亚胺的红外吸收光谱

(一) 均苯型聚酰亚胺

图 3-2-27 示出了均苯型聚酰亚胺的红外吸收光谱图,其特征吸收谱带及其归属如下:

1720cm^{-1} 及 1780cm^{-1} 均苯四甲酸系亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动;

1600cm^{-1} 及 1500cm^{-1} 苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动;

1250cm^{-1} 芳香族醚的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动;

虽然仅用 1720cm^{-1} 的吸收峰不能和聚酯类等加以区别,但是和 1780cm^{-1} 的吸收峰结合起来,则可以判断是均苯四甲酸系聚酰亚胺。

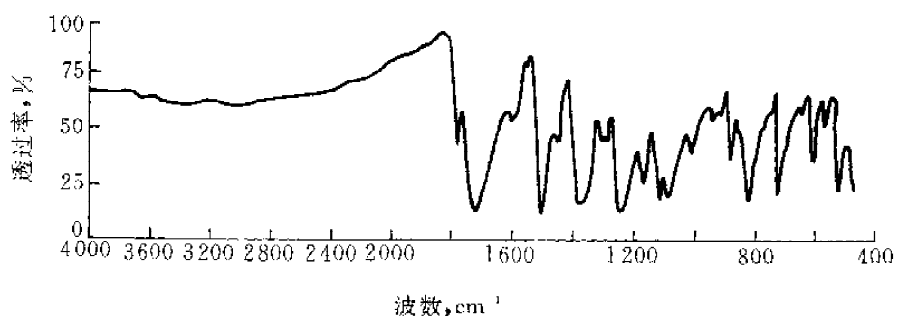


图 3-2-27 均苯型聚酰亚胺的红外吸收光谱(KBr 錠片)

(二) 聚酰胺酰亚胺

图 3-2-28 示出了聚酰胺酰亚胺的红外吸收光谱图。其特征是由于酰胺基的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动而引起的在 1670cm^{-1} 附近的吸收,以及亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动而引起的在 1720cm^{-1} 及 1780cm^{-1} 处的吸收。

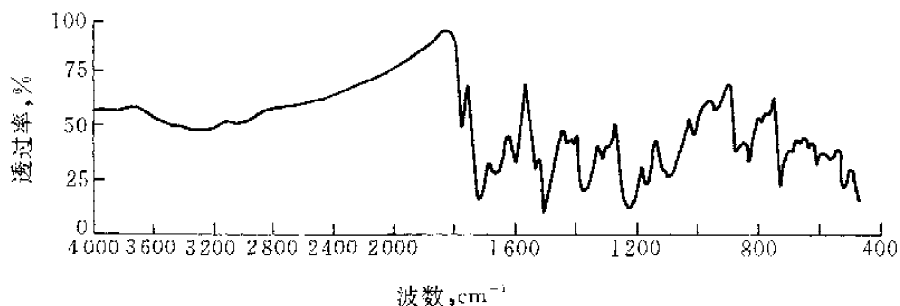


图 3-2-28 聚酰胺酰亚胺的红外吸收光谱(KBr 錠片)

(三) 聚醚酰亚胺

图 3-2-29 示出了聚醚酰亚胺的红外吸收光谱图。其特征是由于亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩

振动而引起的在 1720cm^{-1} 及 1780cm^{-1} 附近的吸收峰。

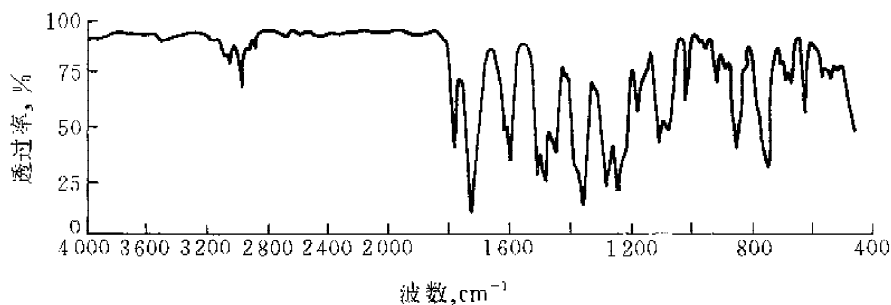


图 3-2-29 聚醚酰亚胺的红外吸收光谱[溶液铸膜(氯仿)]

二、YS-20T 可溶性聚酰亚胺模塑粉比浓对数粘度的测定

【方法要点】

将 YS-20T 可溶性聚酰亚胺模塑粉溶解在邻甲酚中,采用稀释型常温乌氏粘度计,在 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的温度下测定溶剂和试样溶液的流经时间,从而求得模塑粉的比浓对数粘度。

【试剂与仪器】

- 1) 邻甲酚:化学纯。
- 2) 粘度计:稀释型常温乌氏粘度计(参见图 2-3-48)。管径 0.84mm。
- 3) 恒温水槽:恒温温度 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。
- 4) 秒表:分度值 0.1s。
- 5) 容量瓶:25mL。
- 6) 针筒:50mL。
- 7) 玻璃砂芯漏斗:2 号烧结玻璃。

【试样溶液的制备】

称取模塑粉 0.12g (准确至 0.2mg)于 25mL 容量瓶中,加入邻甲酚,摇匀,稍加热使试样全部溶解,于温度控制在 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中放置 20min,稀释至刻度,摇匀待测。

【测定步骤】

1) 将约 10mL 邻甲酚经玻璃砂芯漏斗,从管 1 滤入粘度计中,恒温 10min,并待气泡消失。紧闭管 3 上的乳胶管,用针筒通过管 2 的乳胶管将液体抽入 C 球,待液体升至 D 球约一半时,停止抽吸液体。取下针筒,放开管 3 上的乳胶管,让液体自由下落,当液面下降到刻线 m_1 时启动秒表,至刻线 m_2 时停止秒表,记录时间。启动和停止秒表时,液体弯月面的最低点应与刻线相切。重复测定三次,两次重复测定数值的差值不得超过 0.2s,取其算术平均值,得 t_0 。

2) 弃去粘度计中的溶剂,用移液管经砂芯漏斗将待测溶液的一半加入粘度计中,用针筒将该溶液在 C 球吸上、放下三次,抽去该溶液,加入另一半待测溶液,按上述操作测得溶液的流经时间 t 。

【结果计算】

YS-20T 可溶性聚酰亚胺模塑粉比浓对数粘度按式 (3-2-1)计算:

$$\ln \eta_r / \eta_0 = \frac{\ln t / t_0}{c} \quad (8-2-1)$$

式中： t ——溶液的流经时间，s；

t_0 ——溶剂的流经时间，s；

c ——溶液的浓度，g/dL。

第三章 聚苯硫醚和改性聚苯硫醚

聚苯硫醚 (PPS) 是分子主链中含有 $\left(\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—} \right)_n$ 链节的热塑性工程塑料。

聚苯硫醚的耐热、耐腐蚀、耐辐射和电绝缘等性能优良,阻燃,无毒,尺寸精度高,广泛用于电子电器、机械、汽车、化工防腐、航空航天及军事工业等领域,被称为继聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚和热塑性聚酯之后的第六大工程塑料,发展前景十分广阔。

1996 年世界聚苯硫醚的需求量为 28kt,从 1993 年到 1996 年,聚苯硫醚的年平均增长率达 10% 以上。1998 年世界聚苯硫醚的生产能力为 33.8kt。

聚苯硫醚虽具有一系列优良性能,但其拉伸强度和冲击强度在工程塑料中仅属中等水平,伸长率较低,而且因熔体流动性过大而造成成型加工困难,因此,在实际应用中大多需要加以改性。

对聚苯硫醚进行改性的方法主要有:采用玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维及云母、碳酸钙等无机填料进行填充增强改性;在聚苯硫醚的分子主链上引入改性基团的化学结构改性;由聚苯硫醚和其它工程塑料掺混制取聚苯硫醚合金;以及为制得薄膜、板材和纤维对高分子量聚苯硫醚进行合成等。

第一节 聚苯硫醚及其增强改性

中文名称 聚苯硫醚

英文名称 polyphenylene sulfide, 缩写代号 PPS

结构式 $\left[\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—} \right]_n$

(一) 发展简史

1967 年,美国 Phillips Petroleum 公司公布了使用对二氯苯和硫化钠在极性溶剂中缩聚合成 PPS 的专利。这种方法由于原料易得,工艺路线短,产品品质稳定,收率高,为工业化生产奠定了基础。1968 年,PPS 首先由该公司投产,商品名称 Ryton,有 V-1、P-4、P-6、R-3~R-11、RJ-2400、RJ-3600、RJ-4300、RJ-4315、A-100、A-200 等品级。1985 年,Phillips Petroleum 公司专利保护到期后,日本和德国等也相继开始了 PPS 树脂的生产,如日本的吴羽化学、东丽、大日本墨水化学等公司,德国 Bayer 公司等。

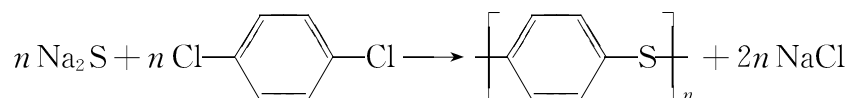
国内自 20 世纪 60 年代末起,先后有天津合成材料工业研究所、河北工学院、广州市化工研究所、四川大学等单位进行 PPS 的开发研究,天津合成材料工业研究所、广州市化工研究所、广州化学试剂二厂、四川大学、四川长寿化工厂、四川自贡化工厂、成都望江化工厂等单位生产。

(二) 生产方法

合成 PPS 的方法很多,如对卤硫酚盐的自缩聚;对卤二苯和硫磺的熔融聚合;硫磺和苯的亲电子反应;碱金属硫化物与对二卤苯的溶液缩聚(硫化钠法);硫磺和对二氯苯的溶液缩聚(硫磺溶液法);二苯二硫醚在路易斯酸作用下的聚合等。目前用于工业生产的为硫化钠法和硫磺溶液法。

1. 硫化钠法

由硫化钠和对二氯苯在极性溶剂中经缩聚反应制得。反应式如下:



常用的极性溶剂有六甲基磷酰三胺(六磷胺)、N-甲基吡咯烷酮和 N-甲基己内酰胺等。

两种反应单体的配比以等摩尔比为好,但在实际生产中所采用的摩尔比一般为对二氯苯:硫化钠 = 1.05 : 1.00,即对二氯苯稍微过量。

以六磷胺为溶剂,硫化钠和对二氯苯为原料合成 PPS 树脂的工艺流程如下:

将经脱水精制过的硫化钠、对二氯苯和六磷胺加入反应釜中,当温度升至 158℃ 时,即开始缩聚反应,由于反应放热,温度从 158℃ 升至 220℃ 左右,控制反应温度在 220~225℃ 缩聚反应数小时。反应毕,经闪蒸除去部分溶剂,并使釜温下降,加入乙醇,搅拌分散成均一料液;经中间放料槽,真空吸入到后处理釜;再加入乙醇萃取六磷胺,然后用压缩空气压缩过滤,粉状产物用水洗涤,经离心机甩干,干燥后即为成品。回收的乙醇和六磷胺,经蒸馏后可循环使用。生产工艺流程见图 3-3-1。

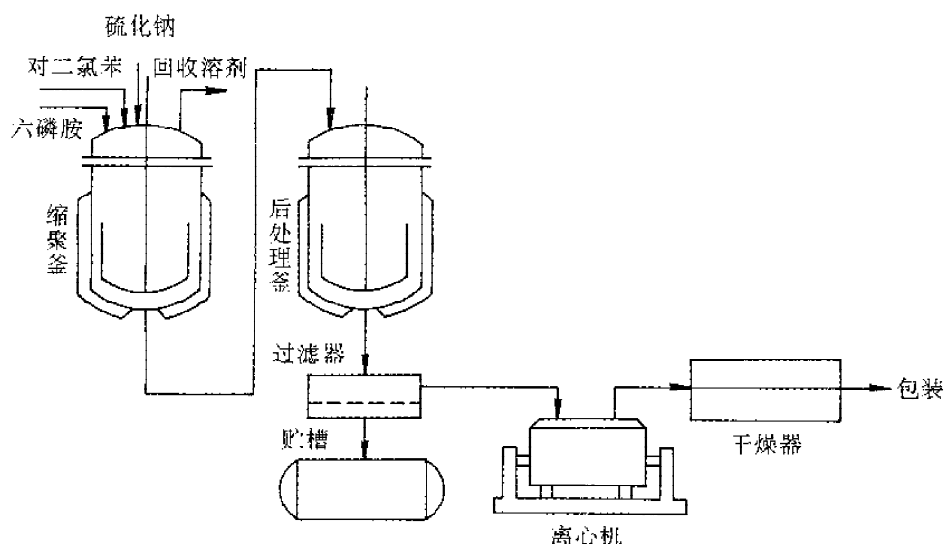
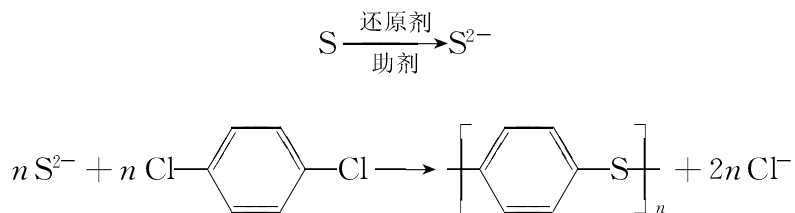


图 3-3-1 聚苯硫醚生产工艺流程

为了得到活性较高的硫化钠,目前工业生产上一般采用硫氢化钠(NaHS)代替硫化钠,通过硫氢化钠与氢氧化钠反应制得硫化钠再参加反应。

2. 硫磺溶液法

采用硫磺溶液法生产 PPS 树脂所用的溶剂与硫化钠法相同,反应条件也大体相同,主要区别为所用的含硫单体为单质(硫磺)而非化合物。硫磺溶液法合成 PPS 树脂的反应式如下:



硫磺转化为硫离子在强碱介质中进行,所选用的还原剂要求既具有强的还原性,又容易从反应体系中除去,同时要求对缩聚反应不产生副作用。可选用的还原剂包括无机还原剂和有机还原剂,如金属、低价金属离子盐类、醛类及有机酸类等。还原产物 S^{2-} 直接参加缩聚反应。

与硫化钠法合成 PPS 树脂比较,硫磺溶液法的优点是:省去了硫化钠法中耗时的硫化钠脱水精制步骤,因而反应周期缩短;硫单体利用率高,因而成本降低;由于反应体系中存在着未反应完的还原剂,可以保护反应体系中的硫离子,减少硫离子的氧化。缺点是由于加入了还原剂及助剂,增加了反应副产物。

不管是硫化钠法还是硫磺溶液法生产 PPS 树脂,如不加入适当的催化剂,制得的树脂的分子量都不高,一般为 2 万左右,只能用作涂料,通过交联处理后才能用作塑料。

(三) 性能

1. 物理力学性能

PPS 是以苯环和硫原子交替排列构成的线型高分子化合物,由于苯环的刚性结构由柔性的硫醚键连结起来,使其具有优良的耐热性、阻燃性、耐化学药品性以及无机填料的良好亲合性。但未改性的 PPS 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度在工程塑料中仅属中等水平,伸长率也较低,因此,PPS 大多采用添加玻璃纤维、碳纤维或无机填料等进行增强填充改性,使其在保持耐热性、阻燃性和耐介质性的同时,提高它的机械强度。

图 3-3-2~图 3-3-4 分别示出了玻璃纤维含量和 PPS 的拉伸强度、弯曲弹性模量、冲击强度的关系。从图中可知,当玻璃纤维含量在 40%~50% 时,拉伸强度和冲击强度值最大,而弯曲弹性模量则随玻璃纤维含量的增加而增大。

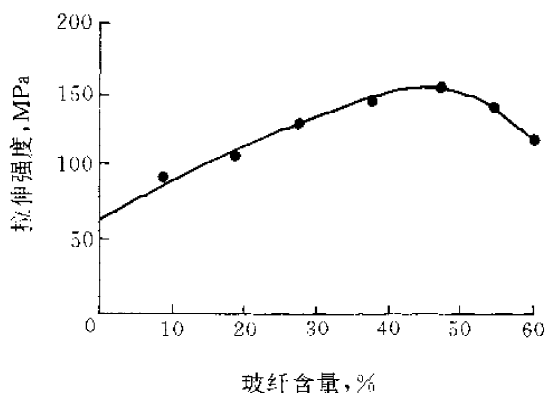


图 3-3-2 玻纤含量和 PPS 拉伸强度的关系

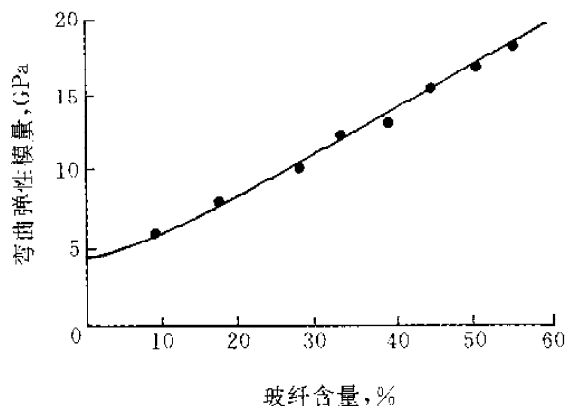


图 3-3-3 玻纤含量和 PPS 弯曲弹性模量的关系

另外,当玻璃纤维含量达到 20% 以上时,热变形温度即达到恒定值 (260℃);当玻璃纤维含量达到 30% 以上时,成型收缩率相当低 (0.3%~0.4%),并且十分稳定。而玻璃纤维的添加又可有效地抑制 PPS 树脂熔体流动性过大的弊病。目前,玻璃纤维的添加量均在

40%左右。

由于 PPS 树脂伸长率小,是脆性材料,所以在 PPS 中添加无机填料,缺乏实用价值。实际应用中均采用和玻璃纤维并用的方式。在依靠玻璃纤维保证其优良的物理机械性能的前提下,无机填料则具有降低成型时的翘曲,改善电气绝缘性能(耐电弧性和耐漏电痕迹性),改善尺寸稳定性和提高其耐蠕变性等作用。

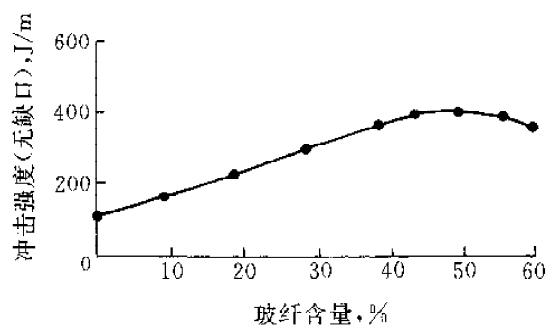


图 3-3-4 玻纤含量和 PPS 冲击强度的关系

在 PPS 树脂中添加碳纤维,可制得具有高刚性的复合材料。

表 3-3-1 示出了 Phillips Petroleum 公司的 PPS 产品 Ryton R-6 (未改性 PPS)、R-4 (含 40%玻纤)、R-8 (含 25%玻纤, 30%碳酸钙)的物理机械性能。从表中可知,PPS 具有极好的刚性,通过填加玻璃纤维,其刚性还能进一步提高。以玻璃纤维含量为 40%的 R-4 为例,其弯曲弹性模量可高达 11.95GPa,这在热塑性工程塑料中是少见的。另外,用质量轻、刚性高的碳纤维增强的 PPS (G-6),弯曲弹性模量可高达 22GPa。

表 3-3-1 PPS 的物理机械性能

项 目	R-6 (未改性)	R-4 (含 40%玻纤)	R-8 (含 25%玻纤, 30%CaCO ₃)
相对密度	1.36	1.60	1.80
吸水率 (23℃, 24h), %	< 0.02	< 0.05	< 0.03
拉伸强度, MPa	67	137	98.5
伸长率, %	1.6	1.3	0.7
弯曲强度, MPa	98	204	136
弯曲弹性模量, GPa	3.87	11.95	12.60
压缩强度, MPa	112	148	
冲击强度, J/m			
无缺口	110	340	120
缺口	27	76	27
洛氏硬度 (R)	123	123	121

PPS 无论在长期载荷下还是在热载荷下,都具有良好的耐蠕变性能。图 3-3-5 示出了 R-4 PPS 拉伸弹性模量在不同温度及载荷下随时间变化的情况。从图中可知,即使在较高的温度下,PPS 的蠕变也是很小的。

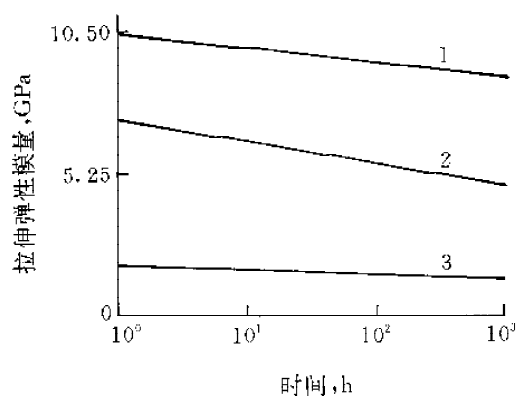


图 3-3-5 R-4 PPS 拉伸弹性模量在不同温度及载荷下随时间变化的情况
1—23℃, 35MPa; 2—66℃, 35MPa; 3—121℃, 21MPa

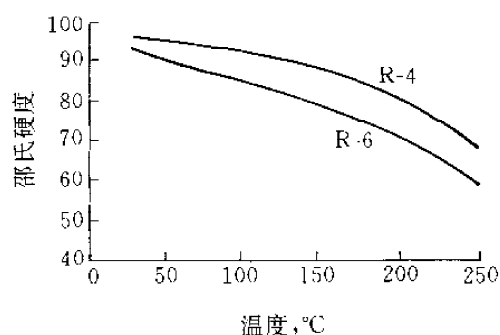


图 3-3-6 PPS 的硬度与温度的关系

PPS 具有较高的硬度和较小的流动磨料磨损量。如果把 PPS 与聚四氟乙烯、二硫化钼或碳纤维等进行复合,还可进一步降低它的摩擦因数和磨损量,并显示出极其优异的无油润滑的滑动特性。图 3-3-6 示出了 PPS 的硬度与温度的关系。表 3-3-2 示出了用圆锥形磨损试验机和流动磨料法 (ASTM D1242A)测定的 R-4、R-6 PPS 的磨损量。

表 3-3-2 PPS 的耐磨损性能

项 目	R-4	R-6
邵氏硬度 (D)	89	84
磨损量 ^① , g / 1 000r	0.07	0.04

① 载荷 1kg, 磨损轮 CS-10。

2. 热性能和阻燃性

PPS 具有优异的耐热性和阻燃性 (表 3-3-3)。玻璃纤维增强 PPS 的热变形温度 (1.82MPa 载荷) 大于 260℃, 这样的热性能, 即使在热固性塑料中也是不多见的。

表 3-3-3 PPS 的热性能和阻燃性

项 目	R-4	R-8
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	2.9	2.8
热导率, W / (m · °C)	0.23	—
热变形温度 (1.82MPa), °C	260	260
UL 温度指数, °C	200~220	—
氧指数, %	47	53
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0

PPS 优异的热性能还表现在高温热老化后的强度保持率上 (表 3-3-4、表 3-3-5, 图 3-3-7)。由于 PPS 的结晶性较高, 因此, 它的机械强度随温度的升高下降较小, 即使在 200℃ 的高温下, 仍能保持较高的机械强度。对于玻璃纤维增强 PPS 来说, 在 100℃ 时其机械强度通常可保持初期值的 80% 以上, 在 200℃ 时仍能保持 50% 左右。

表 3-3-4 PPS 热老化后的拉伸强度保持率

加热时间, h	拉伸强度保持率, %			
	40% 玻纤增强		玻纤及无机物填充	
	175℃	230℃	175℃	230℃
0	100	100	100	100
250	97	78	99	100
500	88	75	99	90
1 000	86	73	99	89
2 500	84	73	99	89
5 000	79	65	87	82
7 500	57	55	85	81
10 000	55	47	72	80

表 3-3-5 R-4 PPS 在 232℃ 下持续加热一年过程中机械强度的变化情况

加热时间, ×720h	弯曲强度, MPa	拉伸强度, MPa
0	204	134
1	169	84
2	134	84
4	127	84
7	120	84
10	91	77
12	63	49

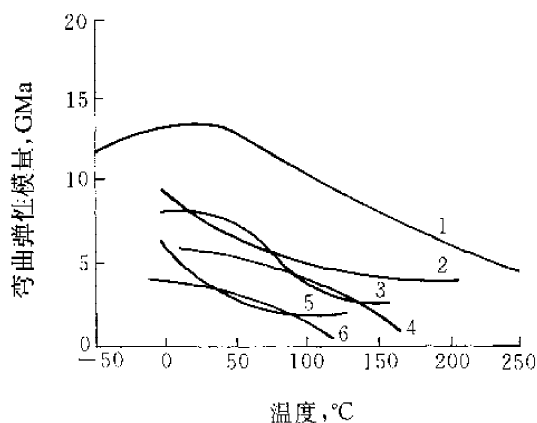


图 3-3-7 PPS 及其它工程塑料弯曲弹性模量与温度的关系

1—R-4 PPS; 2—DAP; 3—PET (玻纤含量 30%);
4—PBT (玻纤含量 20%); 5—PC (玻纤含量 30%);
6—玻纤增强 PA6

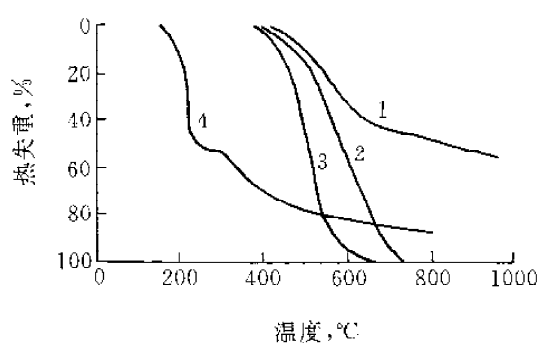


图 3-3-8 PPS 和 PTFE、PVC 的热失重曲线

1—PPS (氮气中); 2—PPS (空气中);
3—PTFE (氮气中); 4—PVC (氮气中)

通过热失重分析,表明 PPS 在 500℃ 以下的空气和氮气中加热没有明显的质量损失,只有在 700℃ 空气中才会完全降解。而在惰性气体中,即使在 1 000℃ 的高温下,仍能保持其原质量的 40% 左右。PPS 比 PTFE 具有更好的热稳定性 (图 3-3-8)。

PPS 的阻燃性能非常突出。大多数工程塑料为了提高阻燃性能,通常都需要加入一定量的阻燃剂。而阻燃剂 (多卤化物、含磷和含硫有机化合物、三氧化二锑等) 的存在往往会影响制品的电性能;一旦燃烧时,有些阻燃剂会放出具有腐蚀性的有毒气体;在成型加工时还会对设备、模具造成一定程度的腐蚀。PPS 由于分子结构中含有硫原子,本身即具有阻燃作用,因此无须加入阻燃剂就可以达到 UL94 V-0 级。

图 3-3-9 示出了 PPS 和其它部分塑料的氧指数的比较情况。从表中可知,PPS 的氧指数已接近于阻燃性极其优异的聚氯乙烯,为不燃物。

3. 电性能

PPS 与其它工程塑料相比,介电常数较小,介质损耗角正切很低。即使在高温、高湿下仍能保持良好的电性

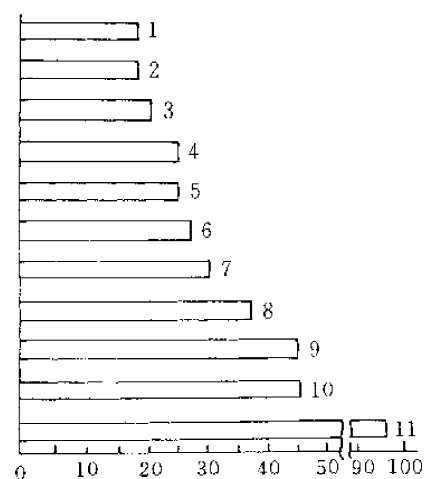


图 3-3-9 PPS 及其它部分塑料的氧指数

1—聚烯烃类; 2—SAN (苯乙烯-丙烯腈共聚物); 3—ABS; 4—PA (聚酰胺);
5—PC (聚碳酸酯); 6—PPO (聚苯醚);
7—PSF (聚砜); 8—PI (聚酰亚胺);
9—PPS (聚苯硫醚); 10—PVC (聚氯乙烯); 11—PTFE (聚四氟乙烯)

能。无论改性与否,PPS 的电性能随温度和湿度的变化都比较小,并且在宽广的温度和频率范围都有稳定的介电性能(图 3-3-10~图 3-3-15)。表 3-3-6 和表 3-3-7 分别示出了未改性 PPS(R-6)和玻纤增强 PPS 的电性能,表 3-3-8 示出了玻纤增强 PPS 在受潮情况下的电性能。

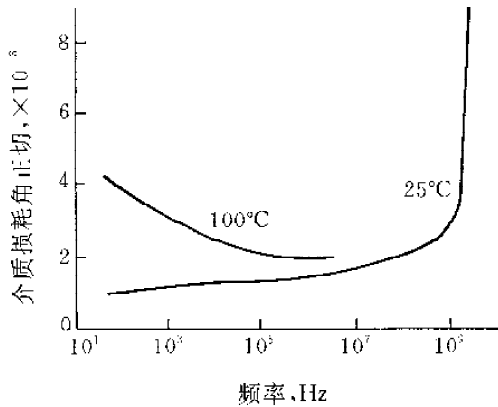


图 3-3-10 R-4 PPS 介质损耗角正切与频率的关系

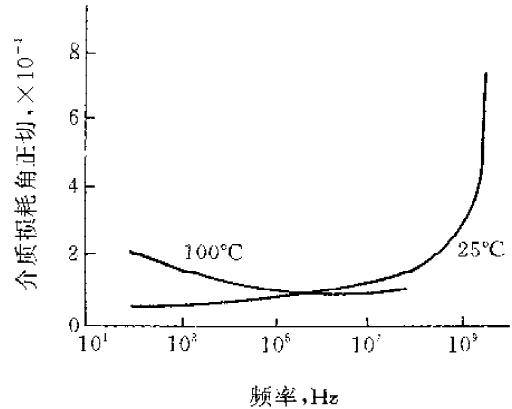


图 3-3-11 R-6 PPS 介质损耗角正切与频率的关系

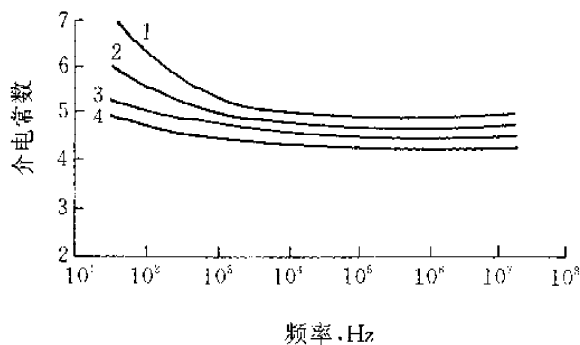


图 3-3-12 R-8 PPS 不同温度下介电常数与频率的关系

1—200°C; 2—150°C; 3—100°C; 4—25°C

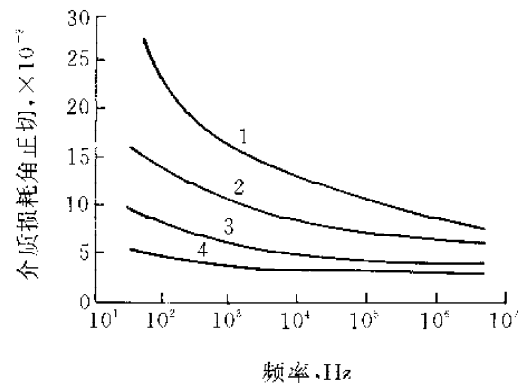


图 3-3-13 R-8 PPS 在不同温度下介质损耗角正切与频率的关系

1—200°C; 2—150°C; 3—100°C; 4—25°C

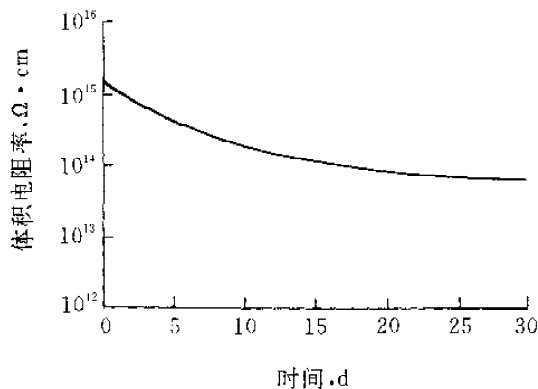


图 3-3-14 R-6 PPS 在水中浸渍后体积电阻率的变化

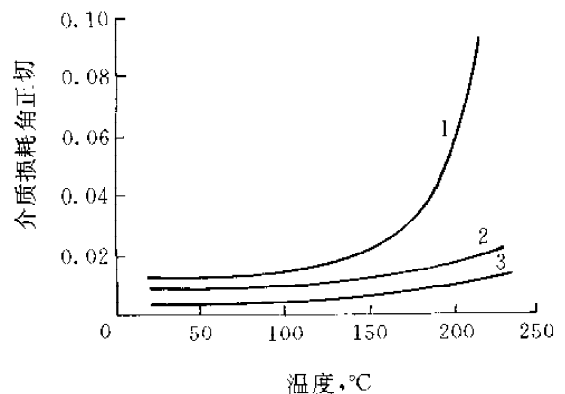


图 3-3-15 R-4 PPS 和其它塑料介质损耗角正切与温度的关系

1—环氧树脂; 2—有机硅树脂; 3—R-4 PPS

表 3-3-6 未改性 PPS(R-6)的电性能

项 目	26.6℃	100℃	147℃
介电常数			
10 ³ Hz	3.2	3.1	3.3
10 ⁶ Hz	3.1	3.0	3.1
介质损耗角正切			
10 ³ Hz	0.000 38	0.000 48	0.006 8
10 ⁶ Hz	0.000 38	0.000 59	0.005 7
介电强度, kV/mm	15.0		
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	4.5×10^{16}		

表 3-3-7 玻纤增强 PPS 的电性能

项 目	R-4	R-8
介电常数		
25℃, 10 ³ Hz	3.8	4.6
25℃, 10 ⁶ Hz	3.8	4.2
介质损耗角正切		
25℃, 10 ³ Hz	0.001 0	0.017
25℃, 10 ⁶ Hz	0.001 3	0.016
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	4.5×10^{16}	3.0×10^{16}
介电强度, kV/mm	17.7	13.4
耐电弧性, s	34	185

表 3-3-8 玻纤增强 PPS 在受潮情况下的电性能

项 目	R-4		R-8	
	10 ³ Hz	10 ⁶ Hz	10 ³ Hz	10 ⁶ Hz
介电常数 (水中浸渍 7d 后)	3.9	3.9	5.3	4.7
介质损耗角正切 (水中浸渍 7d 后)	0.003 2	0.007 2	0.028	0.042
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$				
水中浸渍 7d 后	1.7×10^{16}	1.7×10^{16}	2.7×10^{14}	2.7×10^{14}
表面电阻率, Ω				
60℃, 65%RH, 14d 后	1×10^{11}	1×10^{11}	5.6×10^7	5.6×10^7

通常,热塑性塑料的耐电弧性要低于热固性塑料,但 R-8PPS 的耐电弧性高达 185s,和不饱和聚酯玻璃纤维增强模塑料 (BMC)、呋胺塑料等热固性塑料处于同一水平,成为在电气材料中有可能取代热固性塑料的一种热塑性塑料。

4. 耐化学药品性

PPS 树脂耐化学药品性能优异。在众多的塑料中,PPS 对普通化学药品的抵抗能力仅次于聚四氟乙烯。在 200℃ 以下,PPS 几乎不溶于所有有机溶剂;除氧化剂外,PPS 几乎耐所有无机物质,是一种耐腐蚀性优异的材料。表 3-3-9 列举了 PPS 树脂与其它工程塑料浸渍在各种介质中拉伸强度保持率的比较情况。

表 3-3-9 PPS 树脂与其它工程塑料在各种介质中拉伸强度保持率的比较

介 质	拉伸强度保持率, %				
	PPS	PA66	PC	PSF	MPPO
37%盐酸	100	0	0	100	100
10%硝酸	96	0	100	100	100
30%硫酸	100	0	100	100	100
85%磷酸	100	0	100	100	100
30%氢氧化钠	100	89	7	100	100
28%氢氧化铵	100	85	0	100	100
水	100	66	100	100	100
三氯化铁	100	13	100	100	100
次氯酸钠	84	44	100	100	100
溴水	64	8	48	92	87
丁醇	100	87	94	100	84
苯酚	100	0	0	0	0
丁胺	50	90	0	0	0
苯胺	96	85	0	0	0
丁酮	100	87	0	0	0
苯甲醛	84	98	0	0	0
氯苯	100	73	0	0	0
氯仿	100	57	0	0	0
醋酸丁酯	100	89	0	0	0
邻苯二甲酸二丁酯	100	90	46	63	19
二噁烷	88	96	0	0	0
丁醚	100	100	61	100	0
柴油	100	86	99	100	0
煤油	100	87	100	100	36
甲苯	98	76	0	0	0
苯基腈	100	88	0	0	0
硝基苯	100	100	0	0	0

〔注〕 浸渍条件:93℃, 24h。

5. 耐候性和耐辐射性

PPS 具有良好的耐候性。表 3-3-10 示出了 R-4 PPS 用风蚀试验机测定的耐候性。经过 3 000h 风蚀, R-4 PPS 的刚性基本上没有下降, 拉伸强度也仅有少量降低, 但制品表面略有起皱现象。

表 3-3-10 R-4 PPS 的耐候性

风蚀时间, h	弯曲弹性模量, GPa	拉伸强度, MPa
0	14.76	168.7
200	14.76	168.7
400	14.76	161.7
600	14.06	161.7
1 000	14.06	154.6
1 500	14.06	154.5
2 000	14.06	126.5
3 000	14.06	126.5

PPS 的耐辐射性也十分优良 (表 3-3-11)。它对紫外线和钴 60 射线稳定,即使在较强的 γ 射线、中子射线辐射下,也不会发生发粘或分解的现象。

表 3-3-11 辐射线对 R-4 PPS 机械性能的影响

辐射剂量, Gy		弯曲强度, MPa	弯曲弹性模量, GPa
0		201.7	13.36
中子射线	5×10^6	203.9	13.40
	1×10^7	203.2	13.22
γ 射线	5×10^6	208.8	12.70
	1×10^7	212.3	12.94
	5×10^7	200.4	12.79

(四) 规格

表 3-3-12 示出了广州市化工研究所 PPS 企业标准。

表 3-3-12 广州市化工研究所 PPS 企业标准

项 目	PPS	增强 PPS
玻璃纤维含量, %	0	40 ± 2
拉伸强度, MPa	≥ 54.4	≥ 118
弯曲强度, MPa	≥ 80.4	≥ 196
压缩强度, MPa	≥ 179	
冲击强度, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$		
无缺口	≥ 7.2	≥ 25.0
缺口	≥ 4.6	≥ 9.8
吸水性, %	≤ 0.05	
马丁耐热, $^{\circ}\text{C}$	≥ 102	
介电常数		≤ 4.0
介质损耗角正切		$\leq 1 \times 10^{-2}$
表面电阻率, Ω		$\geq 10^{14}$
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 2.8 \times 10^{16}$	$\geq 10^{15}$
介电强度, $\text{kV} \cdot \text{mm}$	≥ 26.6	≥ 15.0
摩擦因数 (Amsler 机)	0.34	
痕迹宽度, mm	8.75	

(五) 成型加工

1. 成型特性

1) 交联处理

直接合成的 PPS 是一种平均分子量较低 (一般为 2 万左右)、结晶度较高 (75%左右) 的白色粉末, 熔点约为 285°C 。这种物料除用于喷涂外, 无法直接用于模压和注射成型。一般用于模压和注射成型的 PPS, 必须经过交联处理, 使分子量得到进一步的提高。

PPS 的交联处理有热交联处理和化学交联处理两种方法, 目前以热交联处理法为主。

PPS 的热交联处理可以在其熔点以下进行, 但分子链增长的过程十分缓慢, 当温度低于 150°C 时, 甚至不发生交联, 但温度较低可以避免生成不溶不熔的高度交联结构的产物。PPS 的热交联处理大多在其熔点以上的温度下进行, 但当温度高于 350°C 时, 交联速度很快, 容易发生高度交联。

熔体指数和熔体粘度的变化,能表征 PPS 热交联处理后结构发生变化的情况。随着热处理时间的延长,熔体指数下降,而熔体粘度上升。图 3-3-16 示出了 PPS 热交联处理时间与熔体指数和特性粘度之间的关系。从图中可知,PPS 热交联处理时间与特性粘度之间近似一直线关系。进行热交联处理时,熔体指数的下降速度随热处理温度的升高而加快。如图 3-3-17 和图 3-3-18 所示,在 150℃ 时,PPS 熔体指数经过 180h 仍基本不发生变化,而在 400℃ 时,仅用 8h,即可从 1 700 迅速降至接近于零。

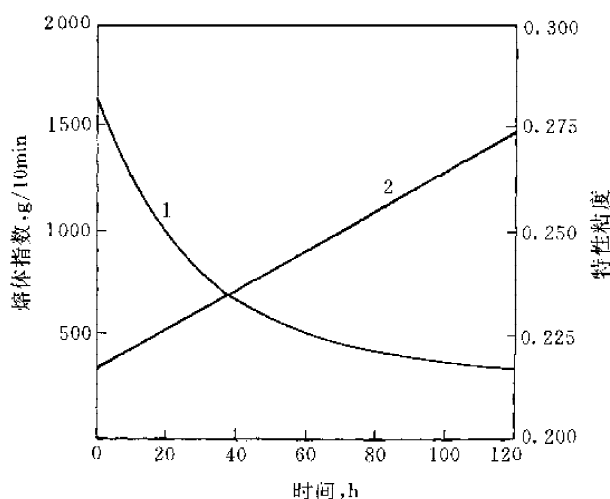


图 3-3-16 PPS 熔体指数、特性粘度与热交联处理时间的关系

1—熔体指数-时间曲线；2—特性粘度-时间曲线

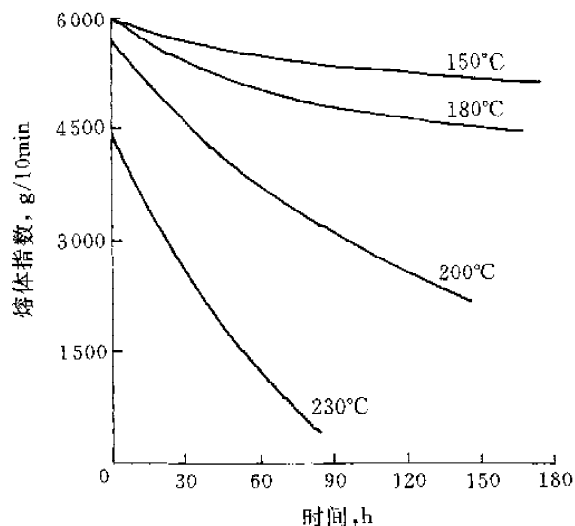


图 3-3-17 PPS 不同温度下热交联处理熔体指数与时间的关系(I) (150~230℃)

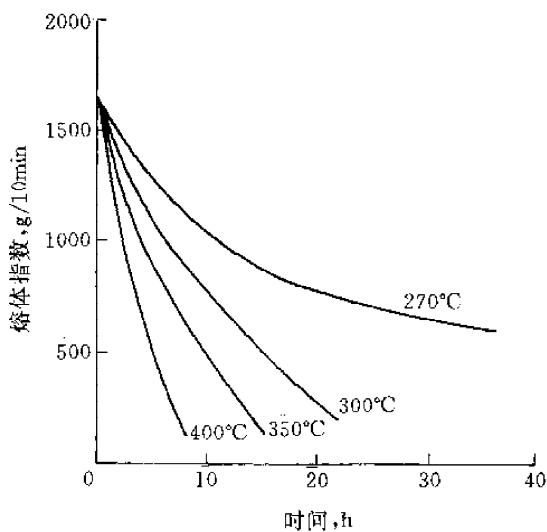


图 3-3-18 PPS 不同温度下热交联处理熔体指数与时间的关系(II) (270~400℃)

PPS 的化学交联处理采用加入交联促进剂的方法。常用的交联促进剂有氧化锌、氧化铅、氧化镁、氧化钴等金属氧化物,以及酚类化合物、硫酸盐、醌类化合物、六甲氧基甲基三聚氰酰胺、过氧化氢、碱金属和碱土金属的次氯酸盐等。此外,还可采用卤化法、硝酸氧化法,以及加入沸点为 250~350℃ 的芳香族化合物或卤代芳香族化合物 (如联苯、三氯代联苯等) 或对氨基苯酚、聚羟基酚、多官能酚等进行化学交联处理的方法。

2) 流动性

PPS 塑料虽然有多种品级,但最常用的是 40% 玻璃纤维增强品级,它在熔融状态下的流动性良好,即使壁厚为 0.3~0.5mm 的薄壁制品,也可充分成型。另外,由于成型性优良,一次成型可制得 10~60 个电子零件。图 3-3-19 示出了玻璃纤维含量 40% 的 PPS (R-4) 的流动性。

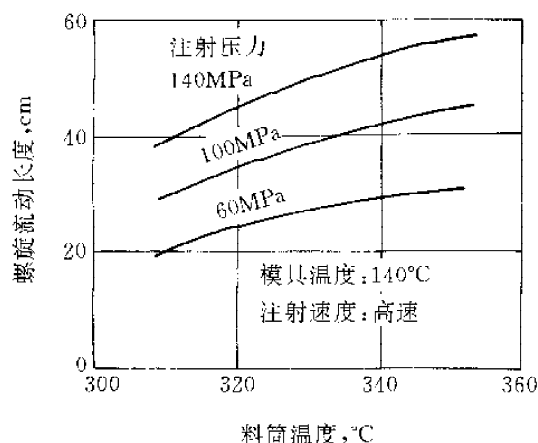


图 3-3-19 R-4 PPS 的流动性(螺旋断面形状:1.6mm × 6mm)

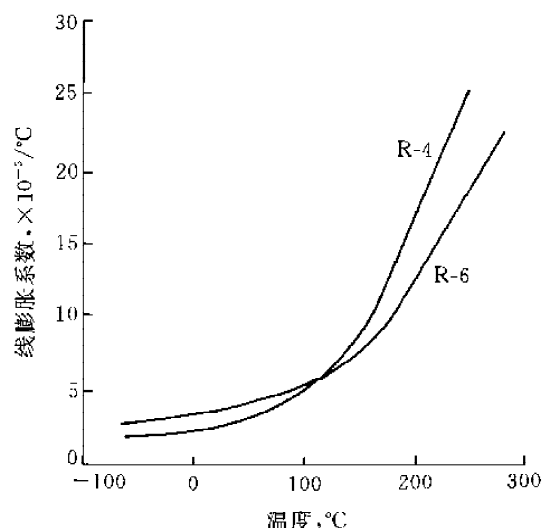


图 3-3-20 PPS 线膨胀系数与温度的关系

3) 尺寸稳定性

PPS 的成型收缩率、线膨胀系数都较小,因此制品尺寸稳定,翘曲较小。线膨胀系数随温度的变化如图 3-3-20 所示。PPS 的吸水性和吸油性小,而且耐化学药品性好,在潮湿、有油及腐蚀性气体环境中,PPS 制品仍具有优良的尺寸稳定性(表 3-3-13、3-3-14)。

表 3-3-13 PPS 制品的吸水性

品 级	水中浸渍时间,h	温度,℃	质量增加率,%
R-4	2	100	0.081
	6	100	0.131
	24	25	0.008
	48	50	0.047
R-6	2	100	0.119
	6	100	0.193
	24	25	0.013
	48	50	0.086

表 3-3-14 PPS 制品的吸油性

品 级	油中浸渍时间	温度,℃	质量增加率,%	拉伸强度保持率,%	伸长保持率,%
R-4	24h	25	0.014	100	100
	24d	93	0.029		
R-6	24h	25	0.027	86.4	100
	24d	93	0.038		

PPS 的吸湿性很小,可不经预干燥而直接成型,但近年来,由于对成型制品的精度要求越来越高,大多采用预干燥措施。预干燥条件:120℃, 5h 或 150℃, 3h。

2. 注射成型

注射成型为 PPS 塑料的主要成型方法,不论是纯 PPS 树脂还是增强 PPS 都可用这一方法进行成型加工。

1) 设备

PPS 流动性好,可以用一般热塑性塑料所采用的柱塞式或螺杆式注射机成型,较多采用往复式螺杆注射机。注射设备的加热能力如能达到 350℃,注射压力达到 150MPa,就能满足 PPS 注射成型的要求。注射机的喷嘴结构,以带有防止流料锁模装置的针形浇口为宜。

PPS 在高温下成型时,不会分解出有害的腐蚀性气体,因此注射设备无需特殊的材料和采取其它防腐措施。

2) 模具

PPS 注射成型的模具应留有排气孔,否则,物料和模具的温度较高,会造成模具充填不良。

PPS 在注射成型时,模温一般控制在 120℃ 以上,这样,一般热塑性塑料所使用的水循环式模具结构就不能满足要求,一般多采用移动式或固定式加热片装置。

模具浇口形式取决于 PPS 制品的形状。PPS 成型后制品硬度大,成型收缩率小,所以不能采用潜伏型浇口,通常可采用边部型、针尖型或扇型等浇口。

另外,为了便于脱模,模具设计时一般应有较大的倾斜角。

3) 成型工艺

PPS 注射成型的料筒温度控制在 290~360℃ 范围内。由于随着温度的升高其熔体粘度下降较快,对于 R-4 PPS 来说,一般控制在 310~320℃ 范围内。

模具温度可选用较宽的范围,但以避开玻璃化温度转变区 (90~95℃) 为好。低温模具可选择 35~75℃;高温模具可选择 120~180℃。一般使用高温模具时,成型品脱模容易,得到的制品表面粗糙度好,结晶度高,热变形温度较高,尺寸稳定性好,但机械强度较低。图 3-3-21~图 3-3-24 示出了 PPS 注射成型时模具温度对制品性能的影响。表 3-3-15 列举了不同模具温度下 PPS 制品的结晶度。

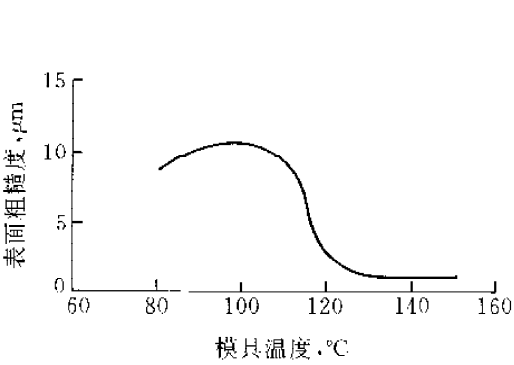


图 3-3-21 PPS 注射成型时制品表面粗糙度与模具温度的关系

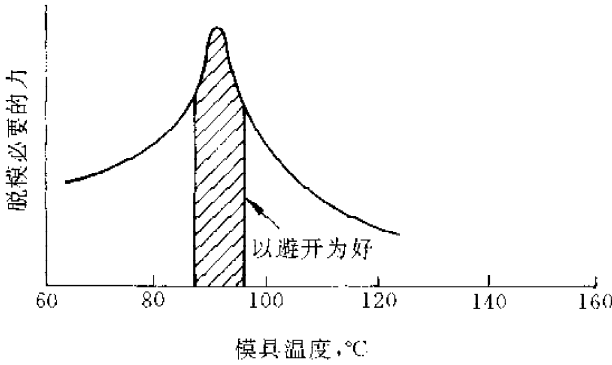


图 3-3-22 PPS 注射成型时脱模性与模具温度的关系

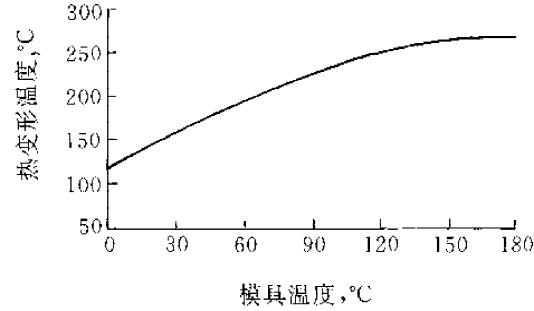


图 3-3-23 PPS 注射成型时热变形温度与模具温度的关系

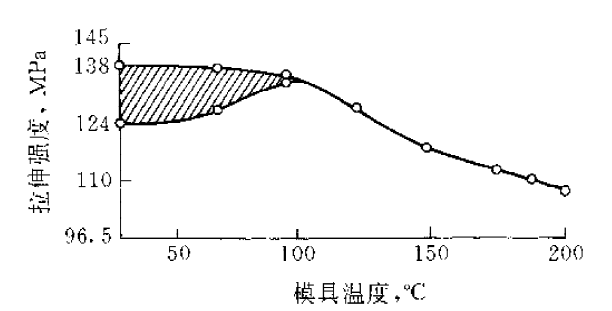


图 3-3-24 玻纤增强 PPS 注射成型时模具温度对拉伸强度的影响 (阴影表示所测值的范围)

表 3-3-15 不同模具温度下 PPS 的结晶度

模具温度,℃	结晶度,%	模具温度,℃	结晶度,%
38	< 5	150	48
95	8	200	51
120	37		

应当指出,在低温模具成型时,通过对成型制品进行热处理,也能得到在高温模具中成型所具有的结晶度。例如,在 38℃ 模具中成型的 PPS 制品结晶度小于 5%,但成型后再在 204℃ 下热处理 30min,其结晶度可提高到 60% 左右。图 3-3-25 示出了热处理温度及时间对 PPS 结晶度的影响情况。

3. 压制成型

对于一些批量不大的 PPS 特殊制品或大型制品,可采用压制成型的方法。它通常是先进行冷压,然后把模具放在加热炉内加热到熔融温度以上,再经过二次压缩后冷却而成。

在压制成型过程中,物料预热温度和时间是两个重要的影响因素。当含 40% 玻璃纤维的 PPS 的熔体指数在 50~100g/10min,模压压力 30MPa,制品厚度 3mm 时,预热温度和时间对制品冲击强度、拉伸强度和体积电阻率的影响情况如图 3-3-26~图 3-3-28 所示。

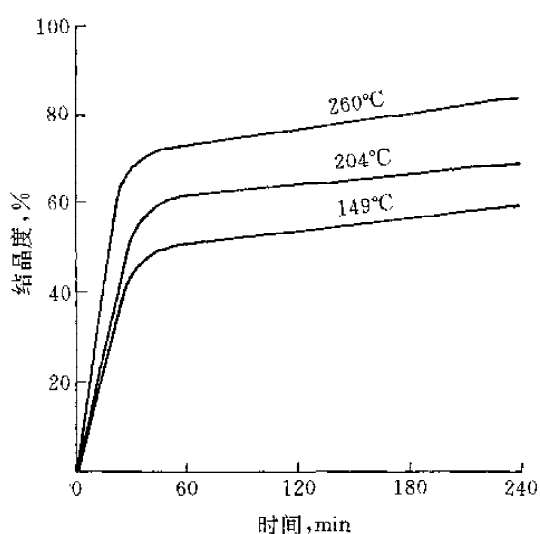


图 3-3-25 热处理对 PPS 制品结晶度的影响

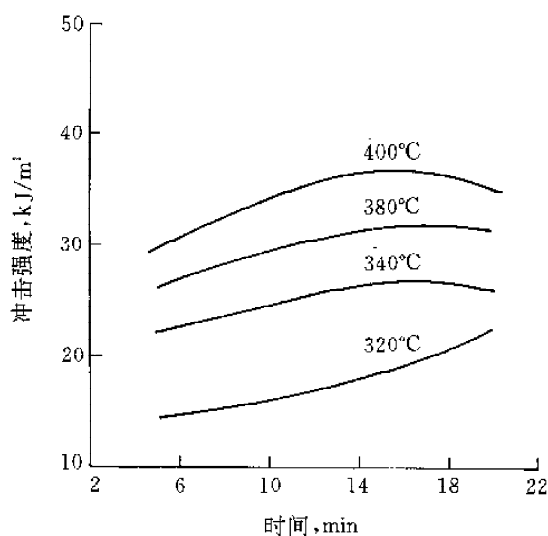


图 3-3-26 预热温度和时间对 PPS 模压制品冲击强度的影响

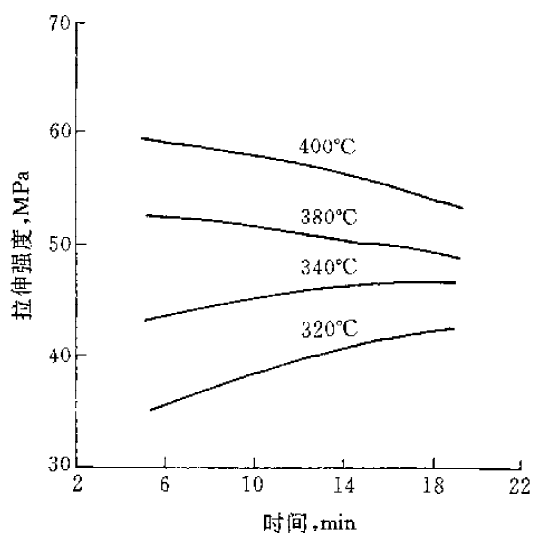


图 3-3-27 预热温度和时间对 PPS 模压制品拉伸强度的影响

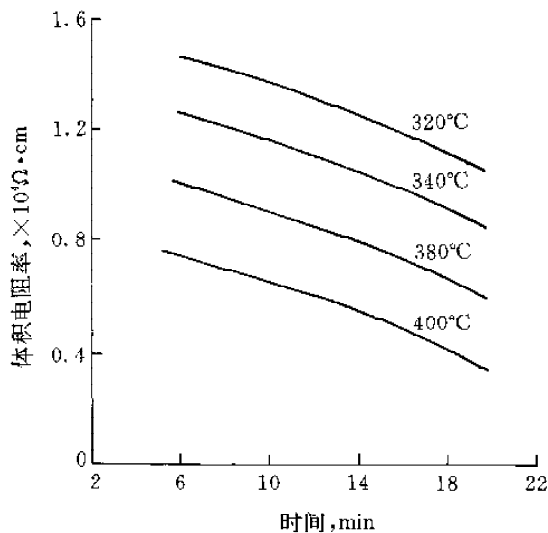


图 3-3-28 预热温度和时间对 PPS 模压制品体积电阻率的影响

交联深度对制品的性能也有一定影响。在 250℃ 温度下进行不同时间的热交联处理,对 PPS 模压制品性能的影响情况列于表 3-3-16。交联深度一般控制在熔体指数为 50~100g/10min 的范围内。

表 3-3-16 250℃下热交联处理时间对 PPS 模压制品性能的影响

项 目	250℃下热交联处理时间, h				
	0	2	5	10	15
熔体指数, g/10min	320	200	118	48	20
冲击强度, kJ/m ²	11.3	34.9	37.8	38.9	37.0
弯曲强度, MPa	49.9	68.2	151.1	164.7	166.4

模压压力对 PPS 制品性能的影响见图 3-3-29~图 3-3-31 所示。所采用的 PPS 为 40% 玻璃纤维增强的品级, 熔体指数为 50g/10min, 预热温度 380℃, 预热时间 20min。当模压压力大于 20MPa 时, 制品的密度趋于稳定, 保持在 1.6g/cm³ 左右; 而冲击强度和弯曲强度在模压压力为 40~60MPa 时出现最大值。因此, 模压压力确定在 40MPa 左右是适宜的。

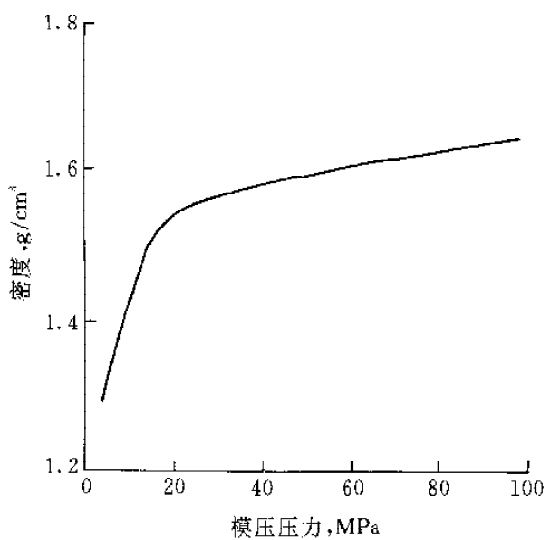


图 3-3-29 模压压力对 PPS 模压制品密度的影响

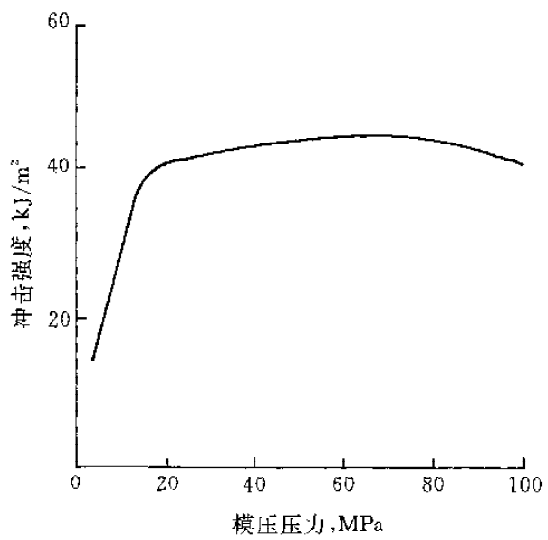


图 3-3-30 模压压力对 PPS 模压制品冲击强度的影响

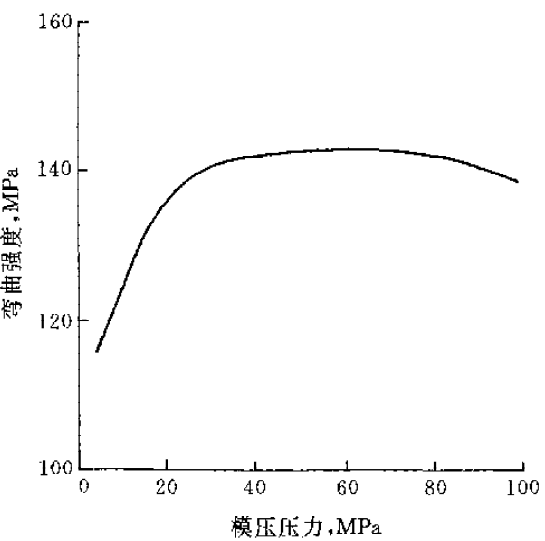


图 3-3-31 模压压力对 PPS 模压制品弯曲强度的影响

4. 喷涂成型

PPS 的喷涂成型与一般树脂所采用的方法基本相同, 但 PPS 的处理温度较高, 需在 300℃ 以上, 有时甚至高达 370℃, 而喷涂工艺较为简便。目前, 经常采用的是悬浮喷涂法和悬浮喷涂与干粉热喷混合法。这两种方法都是将 PPS 喷涂在金属表面后, 经塑化、淬火得到一层与金属紧密贴合的保护膜。图 3-3-32 为这两种方法的工艺流程示意图。

喷涂前, 一般需对金属工件表面去除油污、锈斑及毛刺, 并且用化学处理和喷砂处理等方法使其具有一定的活性和粗糙度, 以增加涂层与它的粘接强度。化学处理液一般为酸性液, 其组成为浓盐酸: 洗涤剂: 水 = 18: 12: 970。将金属工件在处理液中于室温下浸渍 2h, 用水洗净, 晾干即可。

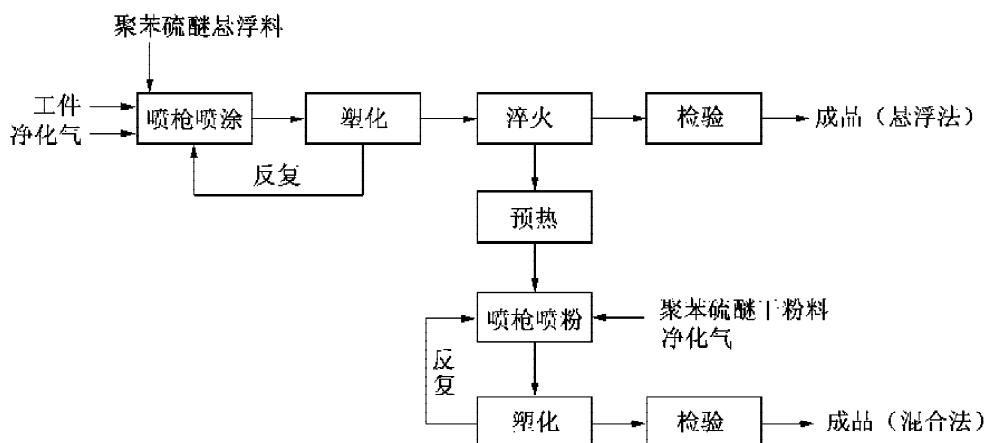


图 3-3-32 聚苯硫醚喷涂成型工艺流程

表 3-3-17 列举了 PPS 干粉料的配方。其中,配方 1 为未改性 PPS 干粉,涂层为棕黄色,用于电绝缘性能要求较高及耐腐蚀、耐高温部位;配方 2 为 PPS 添加二氧化钛干粉,涂层为草绿色,用于一般绝缘及耐腐蚀、耐高温部位;配方 3 为 PPS 添加二氧化钛和三氧化二铬干粉,涂层近于白色,使用部位与配方 2 相同;配方 4 为 PPS 添加石墨干粉,涂层近于黑色,用于耐磨、耐腐蚀及耐高温部位;配方 5 为 PPS 添加二氧化钛和 PTFE 干粉,使用部位与配方 4 相同。

表 3-3-17 PPS 干粉配方

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
PPS	100	90	92	90	70
二氧化钛		10	5		23
三氧化二铬			3		
石墨				10	
PTFE					7

将 PPS 干粉在球磨机内充分混合粉碎 (一般在室温下需 10h 左右)后,与液体料 (蒸馏水:乙醇=50:50)以 20:80 的比例混合,组成悬浮料。在进行喷涂时,要求均匀覆盖整个金属表面,喷枪与表面成 45° ,距离约 20cm 左右。喷涂后在 315°C 塑化 10~15min,再放入 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 冷水中迅速淬火,以降低 PPS 结晶度,提高机械强度。每次喷涂不宜过厚,一般以 0.04~0.05mm 为宜,否则会因堆砌而产生龟裂,但太薄又会降低工作效率。总厚度一般控制在 0.5mm 以上,因此必须进行多次喷涂。表 3-3-18 示出了上述配方 2 和配方 5 在空气中 260°C 下的喷涂层的热稳定性。

表 3-3-18 PPS 喷涂层在空气中 260°C 下的热稳定性

空气中暴露时间, h	失重, %	
	配方 2	配方 5
24	0.003	0.02
100	0.06	0.07
500	0.18	0.21
1000	0.50	0.31
1182	开裂	0.34
1686		开裂

5. 挤出包覆成型

采用挤出包覆成型方法可以制得小直径导线外皮。所用 PPS 需经交联处理,使其熔体指数达到 100~150g/10min。可采用成型加工高密度聚乙烯的挤出机类型(螺杆直径 12~15mm,螺杆长径比 40,挤出成型温度 300~315℃)。

在挤出包覆细导线薄外皮时,物料在料筒内的停留时间不能过长,以免物料进一步交联,使熔体指数发生变化。当被包覆的导线离开挤出机机头时,应用冷水骤然冷却。如用空气冷却将会使包覆层变脆,而在绞盘或牵引辊上折裂。一般当导线外皮的厚度为 0.05~0.08mm 时,应在离开机头 2~3cm 以内即进行冷却,这样可得到韧性外皮。为了提高包覆导线的高温使用性能,还可将被包覆的导线再在 370℃ 的烘箱中处理一段时间。表 3-3-19 示出了 PPS 挤出包覆导线的性能。

表 3-3-19 PPS 挤出包覆导线的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
厚度,mm	0.13	塑性流动温度,℃	270
伸长率,%	30	热冲击性(正常),℃	250
介电强度,kV/mm	53.0		

(六) 应用领域

PPS 作为优良的电绝缘材料、结构材料和防腐蚀材料,广泛用于电子电器、汽车和机械等领域。在日本其用途在各个领域所占的比例为:电子电器 40%,汽车 30%,机械 20%,其它 10%。

1. 电子电器

用 PPS 及其改性品种制得的电子电器设备构件,其特点是力学性能、电绝缘性能、耐热性、耐化学腐蚀性优良,吸湿性小,尺寸稳定。PPS 在 200℃ 仍具有良好的刚性和尺寸稳定性,因此特别适宜制作高温电器元件。

在电动机和发电机上,PPS 已被用于制造电刷、电刷托架、启动器线圈、屏蔽罩、叶片、转子绝缘部件等。如由 PPS、石墨、铜复合材料制造的铜接触器,可用作发电机含铜电刷。由 PPS 和炭粉经冷压、烧结制得的炭刷,可满足含铜电刷的要求,且价格下降,使用寿命显著提高。另外,玻纤增强 PPS 还可用作超声波电动机的体型转子。

在家用电器上,PPS 可用作电视机的高电压元件外壳、高电压插座、绕线管、套箍、接线柱、端子板,CD 传感器外壳,录像机底盘,高频电子食品加热器零件以及电熨斗等。上述零部件大多采用玻纤增强 PPS 制造,主要利用了它耐热、电绝缘、易于成型加工,适宜于在高电压状态下长期使用等特点。

在电子工业上,PPS 被广泛用于制造开关、连接器、插座、印刷线路板、变压器和继电器中的骨架、继电器罩壳、导杆、导板、电话装置元件、液晶投影器机架、数字显示晶体控制器外壳、集成电路底板等。上述零部件采用 PPS 制造,成本低,制品精度高,尺寸稳定性好。

图 3-3-33 示出了玻璃纤维增强 PPS 制造的小型电子管连接器。主要利用玻璃纤维增强 PPS 的焊锡耐热性、高尺寸精度和高韧性等特点。



图 3-3-33 玻纤增强 PPS 制造的小型电子管连接器

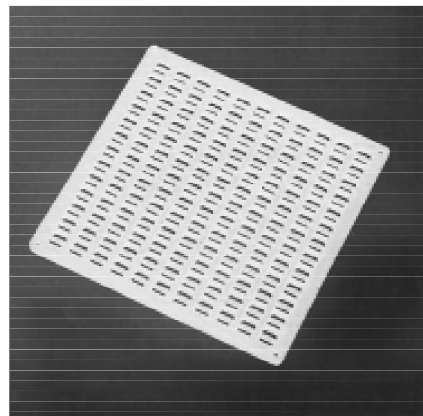


图 3-3-34 PPS 制造的集成电路底板

图 3-3-34 示出了用 PPS 制造的集成电路底板。主要利用 PPS 的耐热、低翘曲、高尺寸精度、耐化学药品性和电绝缘性等特点。

图 3-3-35 示出了用玻璃纤维增强 PPS 制造的超声波电动机的体型转子。主要利用玻璃纤维增强 PPS 的高刚性、耐磨性、高尺寸精度和耐疲劳性等特点。

PPS 具有优良的高频性能,因此被用于制造 H 级各种绕线架,微调电容器,中波滤波器的线圈架,电子计算机基板的接线柱,音响机械的耐热基座,半导体加热器的绝缘环和光电管管座等。

利用 PPS 突出的耐辐射性能,它还在核装置、宇航工业和通信装置中,需要在 200℃ 长期使用、260℃ 短期使用的承受高能射线辐射的部位得到应用。

喷涂和挤出包覆成型的 PPS,被用于导磁线外皮缠绕变压器包覆、电动机线圈大型矩形铜棒高温电缆及电阻的涂层等。

此外,PPS 很容易被微波通过,用它制造的微波炉蒸煮器,大量的微波能量很容易被食物所吸收,最高使用温度可达 218℃;而且 PPS 的导热性低,所以食品在蒸煮后又能直接从微波炉中取出。

2. 汽车

玻璃纤维增强 PPS (R-4)、玻璃纤维增强和无机物填充 PPS (R-8) 由于具有优良的耐热性、刚性、机械强度、尺寸稳定性和耐化学药品性,所以被用作汽车交流发电机零件,点火零件,化油器零件,各种电动机用电刷夹具,各种传感器零件,车灯反射器和灯座等。

表 3-3-20 示出了 PPS 在美国汽车中的部分应用实例。

表 3-3-20 PPS 在汽车中的应用实例

零件名称	使用品级	代替材料	代替理由
排气控制阀	R-8	不锈钢、玻纤增强尼龙	轻量化、耐热性、成型性
气动信号调节器	R-4	玻纤增强尼龙	耐热性、成型性
曲轴位置传感器罩	R-4	玻纤增强 PBT	耐化学药品性

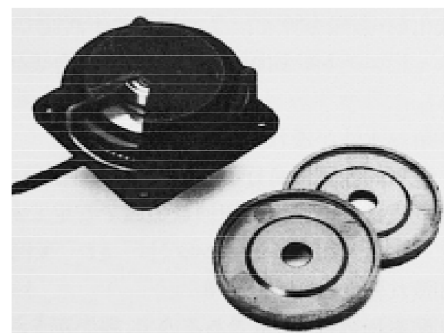


图 3-3-35 玻纤增强 PPS 制造的超声波电动机的体型转子

(续表)

零件名称	使用品级	代替材料	代替理由
火花塞导线绝缘罩	R-4、R-8		耐热性
转速表传感器罩	R-4		耐化学药品性
电动泵、燃料泵的叶轮及外壳	R-4	玻纤增强聚甲醛	尺寸稳定性
汽缸盖	R-4		耐热性、阻燃性、成型性
交流发电机终端零件	R-4		耐热性、阻燃性、耐化学药品性、电绝缘性
碘钨灯灯座	R-4		耐热性、阻燃性、耐化学药品性、电绝缘性
汽化器头阀	R-4		耐热性、刚性、耐化学药品性
水泵叶轮	R-4、R-8	青铜	轻量化、刚性、成型性、降低成本

图 3-3-36 示出了 PPS 制造的汽车燃料螺线管。主要利用 PPS 的耐热性、尺寸稳定性、耐化学药品性和成型性等特点。

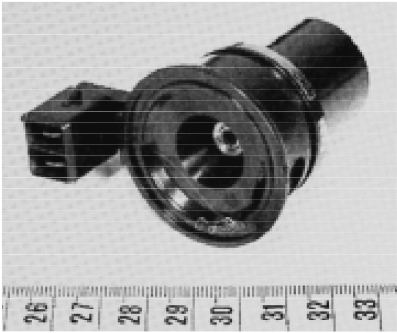


图 3-3-36 PPS 制造的汽车燃料螺线管

3. 机械

PPS 在机械设备上作为结构材料、绝缘材料、耐磨和密封材料被广泛用于制造泵体、阀门、马达绝缘体、齿轮、活塞环、轴承、仪表盘等零部件。

表 3-3-21 列举了 PPS 作为耐磨、密封材料的配方、特点和用途。

用 PPS 棒材制造的精密齿轮，可用于各种液体计量泵。它耐磨、耐腐蚀、耐热水，而且能在宽广的温度范围内使用。PPS 棒材在 100℃ 沸水中浸渍 30d，其质量增加率仅为 1%，可代替加工复杂的铜、锡材料，用于制造热水计量器、喷雾器喷嘴等零部件。

表 3-3-21 耐磨、密封 PPS 的配方、特点和用途

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
PPS	45	50	50	30~40
玻璃纤维	45		25~30	
PTFE	5		15~20	30~40
石墨	5	5		
石棉粉		45		
二硫化钼				20~30
特 点	① 高温下具有高强度 ② 耐蠕变性好 ③ 热变形小 ④ 耐腐蚀性好 ⑤ 摩擦因数小	同左	① 高温下具有高强度 ② 耐蠕变性好 ③ 自润滑性好 ④ 耐磨性好	① 耐高温 ② 弹性好 ③ 自润滑性好 ④ 耐蠕变性好
用 途	旋转压缩机配件、叶轮等	同左	轴套、轴承、轴承保持架、密封环、阀板、叶片等	活塞环、衬垫、密封垫片、旋塞等

图 3-3-37 示出了玻璃纤维增强 PPS 制造的水泵壳体。主要利用玻璃纤维增强 PPS 的耐水性、耐热性、高尺寸精度和耐化学药品性等特点。

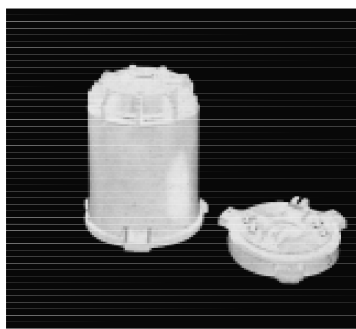


图 3-3-37 玻纤增强 PPS 制造的水泵壳体

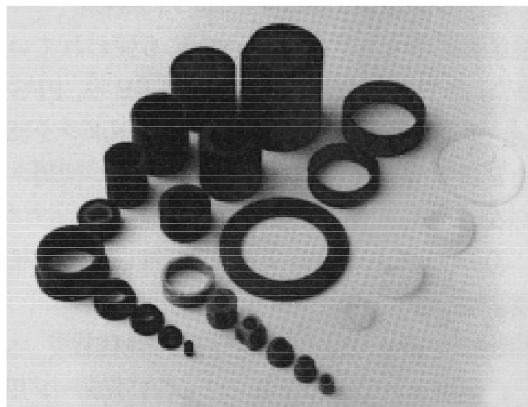


图 3-3-38 玻纤增强 PPS 制造的轴承

用玻璃纤维增强 PPS 制造的采掘原油用的泵叶轮,可在高温及腐蚀性很大的原油中长期高速旋转,并且成本低,制造工艺简便,重量轻,耗能小,生产效率高,经两年运转,没有任何损伤和老化现象。它是先用注射成型法制成左右两块叶片,然后用超声波粘结成一体的方式制造的。

另外,玻璃纤维增强 PPS 还可用于制造各种油泵、化学泵的骨架,最大质量的骨架可达 1.5kg。

PPS 还广泛用于制造各种轴承及轴承保持架。例如,一般机械用轴承和轴承保持架,高压用轴承,水泵用轴承等。由于 PPS 具有高润滑性,因此可以使用在必须用油润滑而金属不能使用的部位,以及其它一些工程塑料无法实现的无油润滑部位。PPS 作为轴承材料使用时,一般均采用增强填充或共混改性的品种。图 3-3-38 示出了用玻璃纤维增强制得的轴承。主要利用玻璃纤维增强或无机填料填充 PPS 的耐磨性、耐热性和轻量化等特点。

选用合适的复合材料,可制得具有从室温到高温长期使用的摩擦因数和磨损量都非常小的轴承(表 3-3-22)。由于聚苯硫醚-二硫化钼-三氧化二锑系统比聚酰亚胺-聚四氟乙烯-石墨系统在很宽的温度范围内摩擦因数更小,因而在不同载荷下的轴承温度也更低。防止过高的轴承温度,对于塑料轴承来说是十分重要的。这是因为塑料轴承的热导率低,运转时产生的热量不像金属轴承那样容易散失,容易导致磨损过大,强度下降,甚至发生破坏。

表 3-3-22 各种复合材料轴承的性能

名 称	磨损量,mm	磨损时间,h	摩擦因数	轴承温度,℃	最高轴承温度,℃
聚苯硫醚-二硫化钼-三氧化二锑	0.152	162	0.02~0.05	68	93
聚四氟乙烯-二硫化钼-玻璃纤维	0.063	125	0.23~0.26	158	175
聚四氟乙烯-玻璃纤维-氧化铁	0.213	117	0.20~0.30	171	260
聚酰亚胺-聚四氟乙烯-石墨	0.198	55	0.08~0.18	96	136

PPS 还广泛用作各种阀门和管道接头。图 3-3-39 示出了用玻璃纤维增强 PPS 代替铜锡合金制造的输送热水的零件(配管接头、阀门)。主要利用玻璃纤维增强 PPS 的耐热水性、耐冲击性和尺寸稳定性等特点。与铜锡合金相比,还可降低成本。

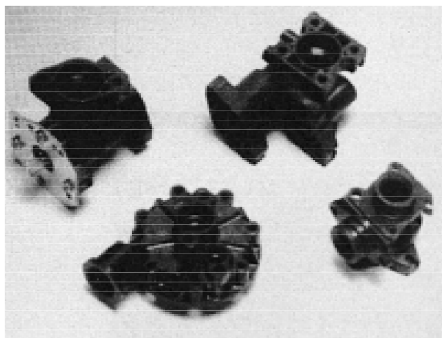


图 3-3-39 玻纤增强 PPS 制造的输送热水零件(配管接头、阀门)

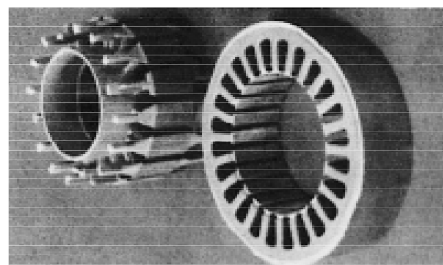


图 3-3-40 玻纤增强 PPS 制造的电动机绝缘体

PPS 还可用作各种电动机的绝缘体。图 3-3-40 示出了用玻璃纤维增强 PPS 制造的电动机定子绝缘用的绝缘体。主要利用玻璃纤维增强 PPS 的高刚性、高强度、尺寸稳定性、电绝缘性和超薄成型性等特点。

用 PPS 制造的活塞环,已在氢气、氦气及其它一些气体压缩装置中使用,最大的活塞环直径达 75cm,质量为 45kg,已用于 500t 压缩机上。这种活塞环还可实现无油润滑,从而避免了润滑剂对催化剂和气体的污染。它的运转温度远比铝、铁等金属活塞环低,且质量仅为它们的 30%~60%;它的化学稳定性好,运转时不会产生火花,可有效地避免爆炸和燃烧,具有可靠的安全性。

PPS 具有优异的尺寸稳定性和刚性,成型性能优良,适合制造精密机械零件,如照相机零件、钟表基板及软磁盘驱动器主机架等。

4. 其它

PPS 所具有的优良的耐水性和耐热水性,以及良好的耐热性、机械强度和尺寸稳定性,使它适合制造各种水管。

由 PPS 涂料经喷涂成型可在各种金属表面上形成优良的涂层,在高温和腐蚀环境中使用。国内已将 PPS 涂层用于合成氨再生塔、电解槽、反应容器、阀门及石油钻杆等,获得良好使用效果。

PPS 与金属或非金属材料均具有优良的粘结性,作为耐高温粘合剂是其应用的一个重要方面。例如,目前在机械制造工业的金属切削加工中,对表面粗糙度要求达到 $R_a \leq 3.2$ 以上者,多采用 YT15 或 YT30 合金刀粒,这种刀粒具有高强度和硬度,合金刀粒与刀把的焊接通常采用风焊烧铜焊,但在焊接过程中,刀粒非常容易爆裂,而且刀粒的硬度和强度也容易受铜焊高温影响而大为降低,直接影响切削品质。用 PPS 代替焊接,其粘结强度可达 20~30MPa,完全可以满足要求。其工艺是对 PPS 进行预处理,将 PPS 粉末置于 250℃ 下加热 2h;将经过表面处理的刀把和刀粒在 320℃ 下加热 0.5h;用 PPS 使其熔融贴合,在 370℃ 下加热 1.5h 或者在 360℃ 下加热 2h,经淬火后即可获得良好的粘接效果。

用 PPS 粘结各种金属和非金属材料,不需溶剂和固化剂,工艺简单,粘结牢固,具有较高的使用价值。

(七) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 天津合成材料工业研究所

商品名称 PPS

2. 广州市化工研究所

商品名称 PPS

3. 广州化学试剂二厂

商品名称 PPS

4. 四川大学

商品名称 PPS

5. 四川长寿化工厂

商品名称 PPS

6. 四川自贡化工厂

商品名称 PPS

7. 成都望江化工厂

商品名称 PPS

8. Phillips Petroleum Co. (美国)

商品名称 Ryton

9. International Polymer Co. (美国)

商品名称 IPC

10. LNP Co. (美国)

商品名称 LNP PPS

11. Thermofil Co. (美国)

商品名称 Thermofil

12. Union Carbide Corp. (美国)

商品名称 PPS

13. Hoechst-Celanese Corp. (美国)

商品名称 Fortron

14. Mobay Corp. (美国)

商品名称 Tedur

15. GE Plastics Co. (美国)

商品名称 Supec

16. RTP Co. (美国)

商品名称 RTP

17. ICI Co. (英国)

型号 OF-1004、OF-1006、OF-1008、OFL-4326 等

18. Bayer AG (德国)

商品名称 Tedur

19. AKZO Engineering Plastics (荷兰)

商品名称 Suifil

20. Ciba-Geigy Co. (瑞士)

商品名称 Craston

21. 吴羽化饴工业株式会社(日本)

商品名称 昊羽 KPS

22. 东ソー・サステイル株式会社(日本)

商品名称 サステイル

23. トーブレン株式会社(日本)

商品名称 トーブレン

24. 出光石油化璜株式会社(日本)

商品名称 出光 PPS

25. 旭硝子株式会社(日本)

商品名称 旭 PPS

26. 大日本インキ化璜工业株式会社(日本)

商品名称 DIC-PPS

27. 保土谷化璜工业株式会社(日本)

商品名称 ライトン、サステイル

28. 信越化璜工业株式会社(日本)

商品名称 信越 PPS

29. 住友电木株式会社(日本)

商品名称 スミコン FM

30. 三菱化成株式会社(日本)

商品名称 ノバップス

31. 大塚化璜株式会社(日本)

商品名称 ポチコン

32. 东燃化璜株式会社(日本)

商品名称 トーブレン

33. 东レ株式会社(日本)

商品名称 トレリナ

34. ポリプラスチック株式会社(日本)

商品名称 フォートロン

35. 电气化璜工业株式会社(日本)

商品名称 电气 PPS

36. 宇部兴产株式会社(日本)

商品名称 宇部 PPS

37. 东洋纺绩株式会社(日本)

商品名称 TS

第二节 其它改性聚苯硫醚

如上所述,PPS 虽具有许多优良性能,但也存在一些不足,如韧性较差;伸长率较低;熔体指数较大,成型加工过程中熔体粘度不够稳定;价格较高等。因此,自 PPS 开发成功后,PPS 的生产厂家就致力于 PPS 的改性研制工作,出现了许多改性品种。主要有如下几种

类型:

1) 增强填充改性 PPS 它是采用玻璃纤维、碳纤维及云母、碳酸钙、二硫化钼、三氧化二锑等无机填料进行增强填充改性的。

2) 结构改性 PPS 这类品种在 PPS 的分子主链上引入改性基团的化学结构改性, 主要品种有 PPS-PSF 嵌段共聚物、聚苯硫醚砜和聚苯硫醚酮等。

3) 共混改性 PPS 主要品种有 PPS/PA、PPS/PPO、PPS/PTFE 等聚合物合金。

4) 高分子量 PPS 其不经交联直接合成高分子量 PPS 树脂, 适宜于制造薄膜、板材和纤维。

增强填充改性 PPS 已在本章第一节中介绍, 本节介绍其它几种类型。

一、结构改性 PPS

(一) 聚苯硫醚-聚砜嵌段共聚物

1987 年, 大日本墨水化学工业公司实现了聚苯硫醚-聚砜嵌段共聚物 (PPS-b-PSF) 的工业化生产, 商品名称 Amorvon。

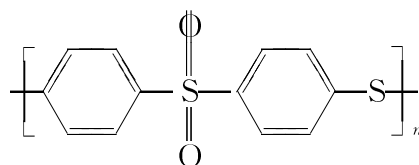
为保证嵌段共聚反应的顺利进行, 要求对两种均聚物的端基作相应的调整, 一般将双酚 A 聚砜制成氯苯端基, 将 PPS 制成 SNa 端基。将两种均聚物在 N-甲基吡咯烷酮中进行缩聚即可制得嵌段共聚物。

与两种均聚物组成的共混物比较, PPS-b-PSF 具有更高的强度, 随着分子量的提高, 强度还可进一步提高。

用玻璃纤维对嵌段共聚物进行增强, 可大幅度提高其机械性能和耐热性。30% 和 40% 玻璃纤维增强品种的热变形温度可达 240~260℃ (1.82MPa 载荷); 室温下的拉伸强度为 157MPa, 模量为 12.7GPa, 150℃ 下的强度保持率达室温的 60% 以上。此外, 它在高温高湿环境下的尺寸变化小, 阻燃性及耐化学药品性也十分优异。

(二) 聚苯硫醚砜

1989 年, 美国 Phillips Petroleum 公司开发成功聚苯硫醚砜 (PPSS), 商品名称 Ryton S。PPSS 的结构式如下:

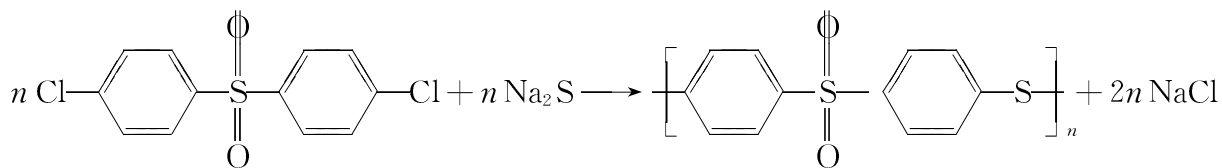


从分子结构它可看作是 PPS 结构中的硫原子被砜基交替取代后的产物。由于砜基的引入, 变成了非晶性聚合物。其玻璃化温度高达 210℃ 以上, 可用于制造汽车上的压力传感器、连接器等零件。

1. PPSS 的合成

PPSS 的合成路线有三种: 4- (4-卤代苯砜基) 苯硫酚的自缩聚; 硫磺和 4, 4'-二氯二苯砜的溶液聚合; 硫化钠和 4, 4'-二氯二苯砜的溶液聚合。

目前已实现工业化生产的方法是硫化钠和 4, 4'-二氯二苯砜的溶液聚合。其反应式如下:



式中, Na_2S 也可换成 NaHS ; 反应的溶剂为极性有机胺类溶剂, 实际合成中多采用 N-甲基吡咯烷酮; 反应催化剂为碱金属羧酸盐, 通常采用醋酸锂或醋酸钠; 反应温度一般为 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 。

与合成 PPS 的反应相反, 体系中存在一定量的水分对提高 PPSS 的粘度有利。

由于 PPSS 在高温下也易发生热氧交联反应, 因此, 提高 PPSS 树脂的熔融稳定性十分重要, 其途径有三种: 彻底清除 PPSS 中的杂质, 提高纯度; 合成 PPSS 时对聚合物进行封端, 减少 SNa 或 SH 端基; 外加钙盐、锌盐等稳定剂。

2. PPSS 的性能

PPSS 树脂具有优良的机械性能, 其机械强度和耐热性优于 PPS 树脂。表 3-3-23 示出了 Ryton S 530 PPSS 树脂的性能。

表 3-3-23 PPSS 树脂的性能

项 目	PPSS (Ryton S 530)	PPS (Ryton R-6)
拉伸强度, MPa	92.4	67.0
弯曲强度, MPa	147.6	98.0
弯曲弹性模量, GPa	3.29	3.87
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	16.0	27.0
热变形温度 (1.82MPa), $^\circ\text{C}$	175	135
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0

PPSS 具有优异的耐热性。其玻璃化温度 (215°C) 比 PPS (93°C) 高 122°C ; 热变形温度为 175°C , 比 PPS (135°C) 高 40°C ; 热分解温度与 PPS 相当。与 PPS 一样, PPSS 也具有优异的阻燃性能, 其氧指数为 46%, 为不燃物。

与普通的无定形聚合物不同, PPSS 具有优良的耐化学药品性能。除某些含氧烃和胺类物质外, PPSS 在各种溶剂中浸泡 24h 后, 其拉伸强度几乎不降低。表 3-3-24 列举了 PPSS、PSF 和 PC 三种无定形聚合物在 93°C 溶剂中浸泡 24h 后的拉伸强度保持率。

表 3-3-24 PPSS、PSF 和 PC 三种无定形聚合物的耐化学药品性

化学药品名称	拉伸强度保持率, %		
	PPSS	PSF	PC
浓盐酸	90	100	0
30% 氢氧化钠	102	100	7
10% 三氯化铁	100	100	100
水	97	100	100
醋酸	102	91	67
正丁醇	130	100	94
2-乙氧基乙醇	123	0	78
吡啶	19	0	0

(续表)

化学药品名称	拉伸强度保持率, %		
	PPSS	PSF	PC
正丁胺	96	0	0
甲乙酮	45	0	0
醋酸乙酯	116	0	0
四氢呋喃	38	0	0
环己烷	112	99	75
甲苯	101	0	0
间甲酚	0	0	0

〔注〕 浸渍条件为 93℃, 24h。

3. PPSS 的成型加工

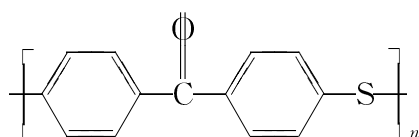
PPSS 为无定形聚合物, 具热塑性, 可通过注射、挤出等方法进行加工。表 3-3-25 示出了 PPSS 的注射成型工艺条件。

表 3-3-25 PPSS 注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
预干燥条件		螺杆背压, MPa	0~0.34
温度, °C	149	模具温度, °C	121~149
时间, h	2~4	注射时间, s	5
料筒温度, °C	327~349	保压时间, s	3~5
螺杆转速	中低速	成型周期, s	15~25

(三) 聚苯硫醚酮

聚苯硫醚酮 (PPSK) 由日本吴羽化学公司于 1988 年开发成功并试生产。PPSK 的结构式为:

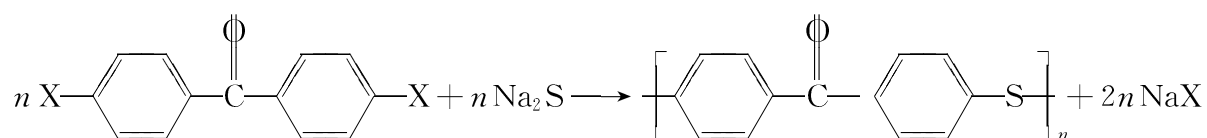


PPSK 的分子结构可以看作 PPS 结构中的硫原子被酮基交替取代的产物, 或看作是聚醚酮 (PEK) 中的氧原子被硫原子取代的产物。

1. PPSK 的合成

合成 PPSK 的方法有如下四种: 4-(4-氯苯酰基)硫酚的自缩聚; 光气和二苯硫醚的傅-克反应; 硫磺和 4, 4'-二卤二苯酮的溶液聚合; 硫化钠和 4, 4'-二卤二苯酮的溶液聚合。

吴羽化学工业公司采用硫化钠与 4, 4'-二卤二苯酮溶液聚合的方法生产 PPSK。反应式如下:



式中, X 为 F、Cl、Br。反应溶剂为极性溶剂, 如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、四甲基脲等。反应介质呈碱性。

2. PPSK 的性能

PPSK 为结晶性聚合物, 耐热性优异, 熔点 $>330^{\circ}\text{C}$, 玻璃化温度 150°C 左右, 从熔体冷却时的结晶温度大于 260°C , 热分解温度略高于 PPS。

用玻璃纤维对 PPSK 进行增强, 可以提高 PPSK 的强度、刚性和耐热性。例如, 40% 玻璃纤维增强 PPSK 的拉伸强度可达 200MPa, 热变形温度 (1.82MPa) 高达 350°C 。

PPSK 与 PPS 有良好的相容性, 可以通过共混制成聚合物合金。加入 PPS 可以改善 PPSK 在室温下的机械性能, 而 PPSK 可提高 PPS 的耐高温性。除与 PPS 制成合金外, PPSK 还可与 LCP (液晶聚合物)、PTFE、PEI、PEEK、PES 等耐高温树脂制成合金。

除优异的耐高温性能外, PPSK 还具有优异的耐化学药品性。除浓硫酸外, 它不溶于已知的有机溶剂和各种无机化学药品。

PPSK 为热塑性树脂, 可通过注射、挤出、层压等成型方法进行加工。PPSK 树脂可通过挤出和吹塑成型等方法制成薄膜和纤维。

二、PPS 合金

(一) PPS/PA66 合金

对 PPS 而言, PA66 的加入可提高 PPS 的冲击强度, 改善 PPS 的加工性能; 对 PA66 而言, PPS 的加入可提高 PA66 的刚性和耐热性, 降低吸水率。

目前, 国外生产 PPS/PA66 合金的厂家只有大日本墨水化学工业公司一家, 商品名称 DIC PPS-PN。国内北京市化工研究院开发成功, 并少量生产。

PA66 的溶解度参数为 13.6, PPS 的溶解度参数为 12.5, 两者的溶解度参数较为接近,

具有一定的相容性, 但由于两者的结构相差甚远, 相容性不够理想, 因此, 在制造 PPS/PA66 合金时, 最好加入相容剂。

PPS/PA66 合金的制造工艺是, 首先将 PPS、PA66、相容剂等混合均匀, 经 120°C 干燥后加到螺杆挤出机中熔融混炼, 温度从料筒至机头分三段控制, 依次为 280°C 、 300°C 和 310°C , 挤出的共混物经冷却、切粒而得。

图 3-3-41 示出了 PA66 加入量对 PPS 冲击强度的影响。表 3-3-26 示出了大日本墨水化学工业公司的 PPS/PA66 合金 DIC PPS-PN 系列的性能。

PPS-PN 系列各品级大多添加玻璃纤维, 因为玻璃纤维的加入可显著提高合金的耐热性和机械强度。

玻璃纤维增强 PPS/PA66 合金在保持优良机械性能的同时, 可在 170°C 下长期工作, 已用于汽车发动机零件、机床电器零件和电子接插件等。

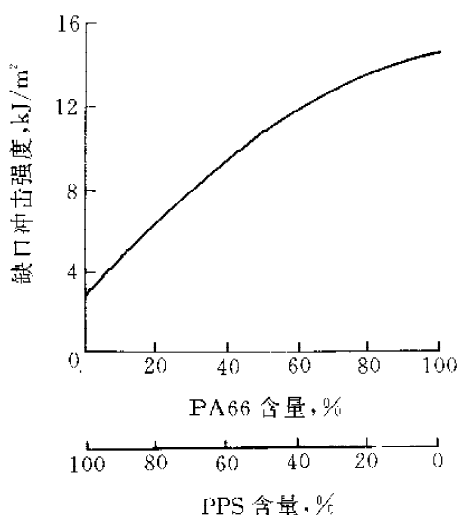


图 3-3-41 PA66 加入量对 PPS 冲击强度的影响

表 3-3-26 大日本墨水化学工业公司 PPS/PA66 合金的性能

项 目	PN-115	PN-130	PN-215	PN-230	PPS	PA66
PPS/PA	25/75	25/75	50/50	50/50	100/0	0/100
玻璃纤维含量, %	15	30	15	30	30	30
相对密度	1.29	1.40	1.34	1.47	1.58	1.37
吸水率, %						
23℃, 24h, 水中	0.60	0.50	0.40	0.30	0.02	0.70
大气中平衡时	1.70	1.35	1.00	0.80		1.80
拉伸强度, MPa	118	167	108	147	137	167
弯曲强度, MPa	137	235	127	196	172	235
弯曲弹性模量, GPa	5.88	9.80	5.88	8.82	10.80	8.82
压缩强度, MPa	137	157	132	152	152	167
剪断强度, MPa	63.7	73.5	58.8	68.6	68.0	78.4
冲击强度, J/m						
缺口	58.8	98.0	58.8	88.2	78.4	88.2
无缺口	294	490	196	392	294	588
洛氏硬度 (R)	121	121	121	121	122	120
热变形温度 (1.82MPa), °C	245	245	250	250	260	245
线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	3.3	2.0	3.2	2.0	2.0	2.0
UL 温度指数, °C	130~140	130~140	150~170	150~170	200~220	100~110
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}
介电常数	3.3	3.3	3.5	3.6	3.8	3.5
介电强度, kV/mm	18	18	18	18	17	18

(二) PPS/PTFE 合金

PPS/PTFE 合金是研究较早, 商品化也较早的 PPS 合金品种, 由美国 Phillips Petroleum 公司开发成功, 日本旭硝子、住友电木等公司也生产 PPS/PTFE 合金。

PPS 具有优良的机械性能、耐热性、尺寸稳定性和耐腐蚀性, 但脆性较大, 耐磨性也不够理想; PTFE 同样具有优良的耐热性和耐腐蚀性, 而且具有良好的韧性及优异的耐摩擦磨损性能和电气特性, 但是 PTFE 强度较低, 刚性较低, 耐蠕变性较差。PPS/PTFE 合金则可克服两者的弱点, 兼具两者的优点, 是一种综合性能优良的合金材料。

PTFE 分子间凝聚力小, 表面活性低, 缺乏和其它物质的亲和力, 要使 PPS 和 PTFE 均匀共混, 通常需加入含氟的相容剂。

表 3-3-27 示出了美国 Phillips Petroleum 公司生产的 PPS/PTFE 合金 Ryton PPS RJ 系列的性能。

表 3-3-27 PPS/PTFE 合金 Ryton PPS RJ 系列的性能

项 目	RJ-4300	RJ-4315	RJ-4001	RJ-2315
相对密度	1.45	1.54	1.69	1.65
拉伸强度, MPa	177	118	73.5	127
伸长率, %	1.3	0.9	0.5	1.5
弯曲强度, MPa	245	147	108	157
弯曲弹性模量, GPa	19.6	17.7	14.7	8.83
压缩强度, MPa	196	118	83.4	123
冲击强度, J/m				

(续表)

项 目	RJ-4300	RJ-4315	RJ-4001	RJ-2315
缺口	58.8	49.0	29.4	58.8
无缺口	294	245	88	245
洛氏硬度 (R)	122	118	118	118
静摩擦因数 $P = 294.2\text{kPa}$	0.23	0.16	0.12	0.15
动摩擦因数 $P = 294.2\text{kPa}, V = 20\text{cm/s}$	0.20	0.10	0.07	0.17
Tabor 磨损, mg CS-17 轮, 荷重 1kg)	70	55	50	70
热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	>260	>260	>260	>260
热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$	0.42	0.35	0.35	0.29
线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	1.0	1.2	2.0	2.7
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	

PPS/PTFE 合金可通过注射、挤出等方法成型加工,主要用于制造要求强度高、耐冲击、耐化学药品的各种机械设备的壳体和罩盖,以及要求强度高、耐热的齿轮、轴承等。

(三) PPS/PI 合金

在 PPS 和聚酰亚胺分子主链上,芳香环均占有较大的比例,这种结构上的相似性使它们具有较好的相容性。

PPS 的价格远低于聚酰亚胺,熔融流动性好;而均苯型聚酰亚胺不溶不熔,难以成型加工。PPS/PI 合金,能保持聚酰亚胺的耐热性和电气绝缘性优异的特点,且可降低成本,还可采用挤出法和注射法成型加工。

PPS/PI 合金的熔融流动性和成型加工性与两者的共混比例关系密切,一般当 PPS 含量为 20% 时,即可熔融流动;含量为 50% 时,可获得优良的成型加工性能。

采用聚酰胺亚胺共混改性 PPS,其机械性能更好,更易成型加工;再加入填料改性后,可制造高强度的耐热结构部件。

(四) PPS/PAR 合金

用高分子量的线型聚酯与 PPS 共混改性,可得到耐热性优良、高强度的热塑性品种,其中尤以聚芳酯共混改性 PPS 为最好。

虽然 PAR 具有优良的耐热性、电气绝缘性和机械性能,但由于熔融温度过高,成型加工比较困难,且耐腐蚀性和阻燃性不够理想。而 PPS 具有优异的耐腐蚀性,熔融流动性好,不足之处是韧性较差,冲击强度不够高。将两者混合进行共混改性,则能取长补短,共混物能兼具两者的优点。

PPS 与 PAR 的共混比例,可在 80:20~20:80 的范围内变化。将两者的粉料在 V 型混合机中混合均匀,经真空干燥后,加入到双螺杆挤出机中,经熔融混炼、冷却、切粒后得到 PPS/PAR 合金。

(五) PPS/PS 合金

PPS 与 PS 均为脆性材料,但 PPS 掺混 PS 后冲击强度可得到明显改善。PPS 与 ABS 共混,增韧效果更为突出。

此类共混物在增韧 PPS 的同时还大大改善了 PPS 的成型性能,使其可在较低的温度和

压力下成型。共混物的拉伸强度和热变形温度有所下降是其不足。

表 3-3-28 列举了 PPS 与 PS、ABS 共混物注射成型条件及性能。

表 3-3-28 PPS 与 PS、ABS 共混物注射成型条件及性能

共混物	PPS/PS					PPS/ABS		
共混比	100/0	70/30	50/50	20/80	0/100	90/10	20/80	0/100
注射成型温度, °C	330	290	270	250	230	310	270	240
注射成型压力, MPa	120	120	90	90	90	100	120	120
拉伸强度, MPa	45	46	36	30	78	45	43	42
拉伸弹性模量, GPa	2.8	2.8	2.2	2.0	1.8	2.8	2.2	2.0
冲击强度(缺口), J/m	14.7	28.4	53.9	90.2	107.8	36.3	218.5	367.5
热变形温度(1.82MPa), °C	137	113	107	85	80	131	97	86

另外, PPS 与 PPO 的共混物也是一种重要的合金材料, 已在本书第二篇第五章中介绍, 这里不再赘述。

三、高分子量 PPS

(一) 高分子量 PPS 的合成

如前所述, PPS 是由硫化钠或硫磺与对二氯苯在极性溶剂中缩聚制得。按前述工艺条件制得的 PPS, 分子量较低, 还需在空气中略高于其熔点的温度下进行热交联处理, 才能提高分子量, 获得优良的综合性能。而且通常只能用来制备注射制品、模压制品和作为金属制品的涂层, 不能用于制造薄膜和纤维。

美国 Phillips Petroleum 公司和日本东丽公司开发了不经交联直接获得高分子量 PPS 的生产方法。得到的产物具有优异的耐热性、耐化学药品性、耐水分解性和尺寸稳定性, 特别适合制造薄膜、板材和纤维。

采用硫化钠法和硫磺溶液法均可合成高分子量 PPS, 但一般要在反应体系中加入催化剂及第三单体。可采用的催化剂有醋酸钠、醋酸锂、苯甲酸钠、对甲苯磺酸钠、磷酸三钠等, 用量为对二氯苯摩尔数的 0.1~2 倍, 反应温度一般要大于 245°C, 否则所采用的碱金属盐类催化剂的催化效果不明显。可选用的第三单体有 1, 2, 4-三氯苯、2, 5-二氯苯胺、2, 5-二氯硝基苯等, 最常用的第三单体为 1, 2, 4-三氯苯, 其用量一般控制在单体摩尔数的 1% 以下, 用这种方法合成的 PPS 的平均分子量可达到 20 万以上。

图 3-3-42 示出了硫化钠法和硫磺溶液法合成高分子量 PPS 树脂的工艺流程简图。

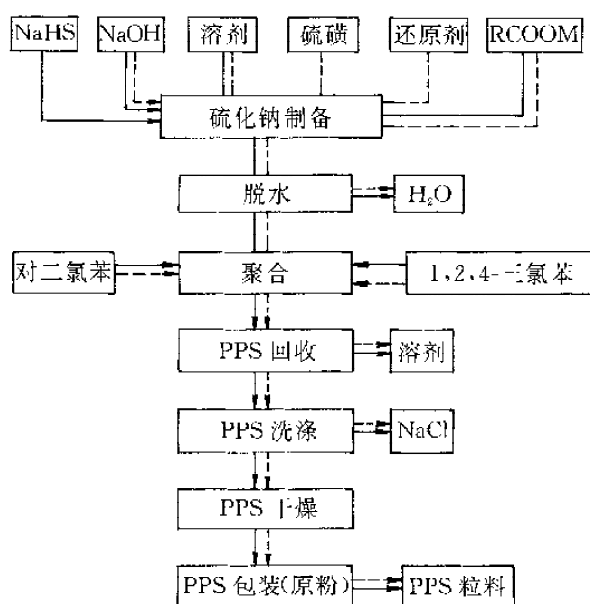


图 3-3-42 硫化钠法和硫磺溶液法合成高分子量 PPS 树脂的工艺流程
—: 硫化钠法;: 硫磺溶液法

(二) 高分子量 PPS 薄膜的性能和应用

用高分子量 PPS 树脂,经吹塑成型可制得高性能薄膜。表 3-3-29 列举了美国 Phillips Petroleum 公司的 Ryton PPS 薄膜、日本东丽公司 Torelina 薄膜的性能,并和 PET 薄膜的性能进行了比较。

表 3-3-29 PPS 薄膜的性能

项 目	Ryton PPS 薄膜	Torelina 薄膜	PET 薄膜
厚度, μm	25	25	25
相对密度	1.35	1.35	1.40
拉伸强度, MPa	216	245	245
伸长率 (断裂), %	55	80	130
拉伸弹性模量, GPa	3.92	3.92	3.92
耐折次数, 次	>10 万	>10 万	>10 万
熔点, $^{\circ}\text{C}$	285	285	263
玻璃化温度, $^{\circ}\text{C}$	90	92	69
燃烧性	自熄	自熄	慢慢燃烧
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^{\circ}\text{C}$	3.0	3.0	1.7
长期耐热温度, $^{\circ}\text{C}$	160 (机械) 180 (电学)	160 (机械) 180 (电学)	120
热收缩率 (200 $^{\circ}\text{C}$), %	1.5		2.0
吸湿率 (75%RH), %	0.05	0.05	0.4
介电强度, kV/mm	240	250	310
介电常数			
10 ³ Hz	3.0	3.0	3.3
10 ⁶ Hz	3.0	3.0	3.2
介质损耗角正切			
10 ³ Hz	0.000 6	0.000 6	0.002
10 ⁶ Hz	0.001 8	0.001 8	0.01
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{17}	5×10^{17}	1×10^{18}
表面电阻率, Ω	1×10^{16}		1×10^{16}

PET 薄膜是目前应用最广泛的一种薄膜,但是,PET 薄膜的耐热性不够高,在许多应用领域,要求其阻燃性、耐水分解性、超低温性及电气特性等进一步提高。而 PPS 薄膜在上述性能方面明显优于 PET 薄膜,而在强度和刚性方面则和 PET 相当,其应用领域正在不断扩大,显示出优异的发展潜力。

PPS 薄膜具有优异的耐热性,其长期使用温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ (机械)和 180 $^{\circ}\text{C}$ (电学)。图3-3-43 示出了 PPS 薄膜拉伸强度和断裂伸长率与温度的关系。

PPS 薄膜还具有良好的耐蠕变性、尺寸稳定性和耐辐射性。特别应当指出的是,PPS 薄膜的耐水分解性极为优异,PPS 薄膜在高温下的老化速度,在水分存在下和在干燥空气中完全一样。图 3-3-44 示出了 PPS 薄膜在高温下的耐水分解性,并与聚酰亚胺薄膜、聚酯薄膜进行了比较。由图可知,在干燥空气中耐热性优于 PPS 的聚酰亚胺薄膜,在高温和水蒸气存在下的老化速度比 PPS 薄膜快。

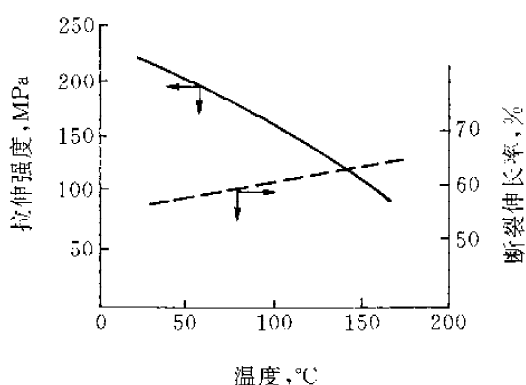


图 3-3-43 PPS 薄膜拉伸强度和断裂伸长率与温度的关系

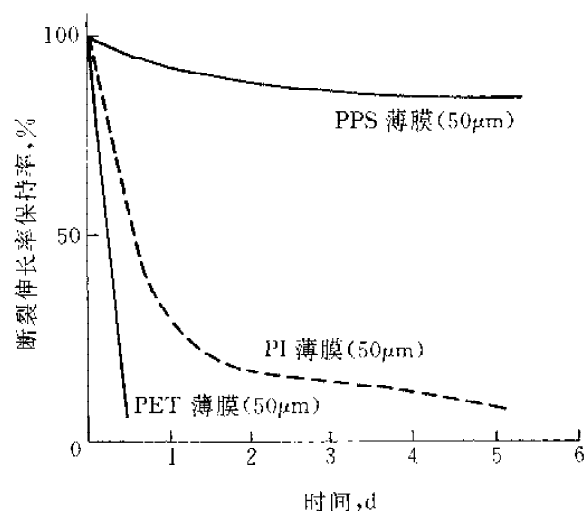


图 3-3-44 PPS 薄膜的耐水分解性
(155℃, 饱和水蒸气下的断裂伸长率的老化)

PPS耐化学药品性优异,在所有的聚合物中,其耐化学药品性能仅次于聚四氟乙烯。表 3-3-30 示出了 PPS 薄膜在各种化学药品中浸渍一定时间后拉伸强度的保持率。除浓硫酸和浓硝酸外,其强度在其它各种化学药品中几乎不降低。迄今为止,还没有发现在常温下能溶解 PPS 的有机溶剂。对于 α -氯萘、二苯基醚这类特殊的溶剂,也只是在 200℃ 以上的温度下才开始溶解。

表 3-3-30 PPS 薄膜的耐化学药品性

化学药品名称	拉伸强度保持率, %	化学药品名称	拉伸强度保持率, %
浓硫酸	11	乙醇	100
30%硫酸	96	丙酮	99
浓盐酸	100	四氯化碳	94
浓硝酸	0	苯	100
10%硝酸	97	甲苯	100
冰醋酸	100	甲乙酮	90
10%氢氧化钠水溶液	94	环己烷	98
浓氨水	100	二氯甲烷	96
甲醇	98	2%碳酸钠水溶液	98

〔注〕 浸渍条件为 30℃, 10d。

PPS 薄膜的电性能良好,在宽广的温度和频率范围内,其介电常数极为稳定。图 3-3-45 和图

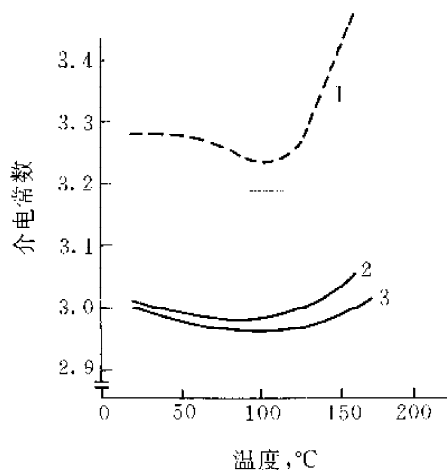


图 3-3-45 PPS 薄膜介电常数与温度的关系
1—PET 薄膜 (25μm), 10³Hz; 2—PPS 薄膜 (25μm), 10³Hz; 3—PPS 薄膜 (25μm), 10⁵Hz

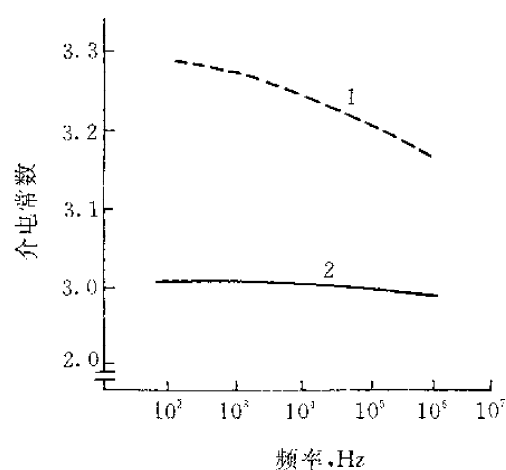


图 3-3-46 PPS 薄膜介电常数与频率的关系
1—PET 薄膜 (25μm), 25℃; 2—PPS 薄膜 (25μm), 25℃

3-3-46 分别示出了 PPS 薄膜的介电常数与温度和频率的关系,并和 PET 薄膜进行了比较。

PPS 薄膜的介质损耗角正切很小,和聚丙烯处于同一水平。图 3-3-47 和图 3-3-48 分别示出了 PPS 薄膜的介质损耗角正切与温度和频率的关系。与 PET 薄膜相比,PPS 薄膜在较宽的温度和频率范围内,其介质损耗角正切十分稳定。

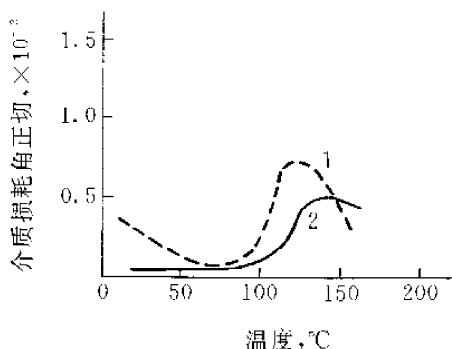


图 3-3-47 PPS 薄膜介质损耗角正切与温度的关系
1—PET 薄膜 (25 μm), 10^3Hz ; 2—PPS 薄膜 (25 μm), 10^3Hz

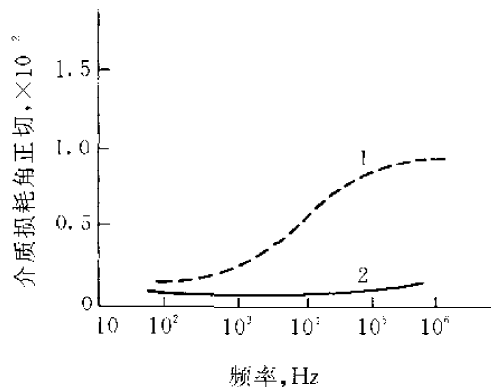


图 3-3-48 PPS 薄膜介质损耗角正切与频率的关系
1—PET 薄膜 (25 μm), 25°C; 2—PPS 薄膜 (25 μm), 25°C

PPS 薄膜的这种介电特性,是制造低损失的电容器的理想材料。

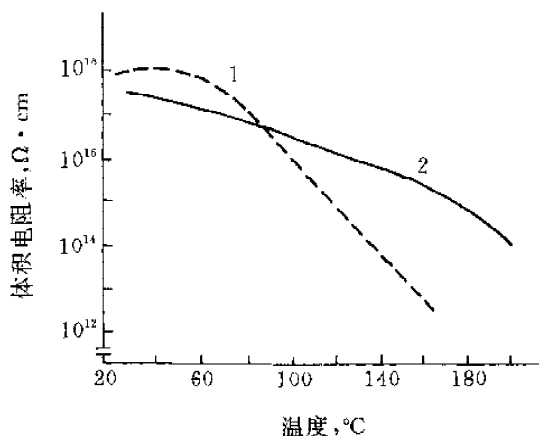


图 3-3-49 PPS 薄膜体积电阻率与温度的关系
1—PET 薄膜 (25 μm); 2—PPS 薄膜 (25 μm)

图 3-3-49 示出了 PPS 薄膜体积电阻率的温度依存性。与 PET 薄膜相比,PPS 薄膜在高温下的体积电阻率的降低小。这种倾向对介电强度也是如此,在常温下 PPS 薄膜的介电强度虽然比 PET 薄膜低,但其温度依存性小,在 120~130°C 以上的高温下,PPS 薄膜的介电强度则高于 PET 薄膜。应当指出的是,作为电动机、变压器等电气设备的绝缘材料使用,PPS 薄膜在常温下的介电强度已足够高了。

PPS 薄膜不仅耐热性优良,而且具有充分的耐压性、机械强度及优异的耐水分解性和电气绝缘性,作为绝缘材料,它可用作常用电动机和冷

冻机用回转式压缩机电动机的包缠材料。在电子电器领域,PPS 薄膜用作可变电容器、电阻零件、挠性印刷线路板及键盘基座等。

此外,利用它的阻燃性能,可用于制造飞机内装材料、电线被覆材料;利用它的耐水分解性和耐化学药品性能,可用作汽车化油器隔膜等;利用它的耐热性,可用作打字机、耐热食品包装容器及音响振动板等;利用它的对湿度的稳定性,可用作软塑料磁盘等。

(三) 高分子量 PPS 板材的性能

以高分子量 PPS 为原料,采用压延法可快速生产厚度为 0.5mm 的板材。经过热处理后,拉伸强度明显提高,但伸长率则有所下降。在机械性能方面,纵向拉伸和横向拉伸无明显差别。高分子量 PPS 板材的压延成型温度为 316°C,淬火板材抛光辊温度为 79°C,退火板材热处理温度为 204°C。

表 3-3-31 示出了高分子量 PPS 板材的性能。

表 3-3-31 高分子量 PPS 板材的性能

项 目	淬火板材	退火板材
厚度,mm	0.5	0.5
雾度,%	46	100
光泽度,%	89	72
拉伸强度,MPa		
纵向拉伸	60.5	75.8
横向拉伸	59.1	71.2
伸长率,%		
纵向拉伸	17	5
横向拉伸	12	5

第四章 聚芳酯和改性聚芳酯

聚芳酯 (PAR) 又称芳香族聚酯, 是分子主链上带有芳香族环和酯键的热塑性特种工程塑料。

聚芳酯的显著特点是具有优异的透明性, 以及未经玻璃纤维增强即具有优良的耐热性, 未加阻燃剂即具有良好的阻燃性。此外, 它还具有优良的耐紫外线屏蔽性、耐冲击性、表面硬度和耐蠕变性能。聚芳酯是非结晶性高分子化合物, 能用热塑性塑料的方法成型, 但熔融流动性较差。聚芳酯耐酸、耐油, 但耐碱、耐应力开裂性、耐芳烃和酮类的性能不够理想。

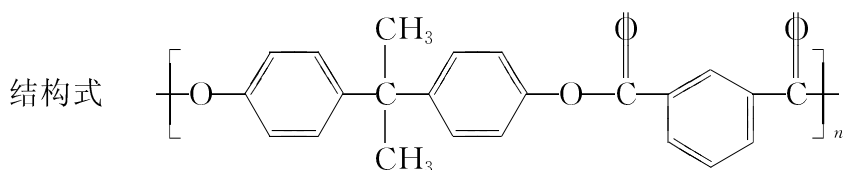
为了克服聚芳酯性能上的不足, 进一步提高它的耐热性、机械强度和刚性, 拓宽其应用范围, 生产聚芳酯的厂商又开发成功一系列改性和新型聚芳酯品种以及聚芳酯合金。改性和新型聚芳酯品种主要有玻璃纤维增强聚芳酯、耐化学药品性聚芳酯、高反射遮光聚芳酯、高屏蔽聚芳酯等。聚芳酯合金的主要品种有 PAR/PET、PAR/PC、PAR/PA 和 PAR/氟树脂等。

第一节 聚芳酯

中文名称 2, 2'-双 (4-羟基苯基) 丙烷聚苯二甲酸酯

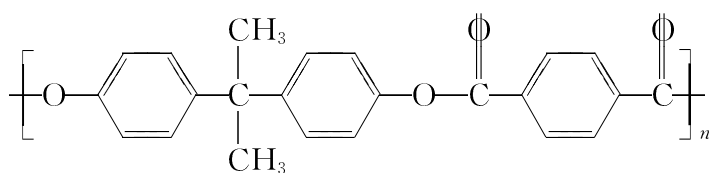
俗名 聚芳酯

英文名称 polyarylate, 缩写代号 PAR

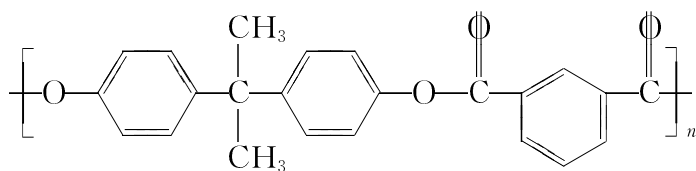


(一) 发展简史

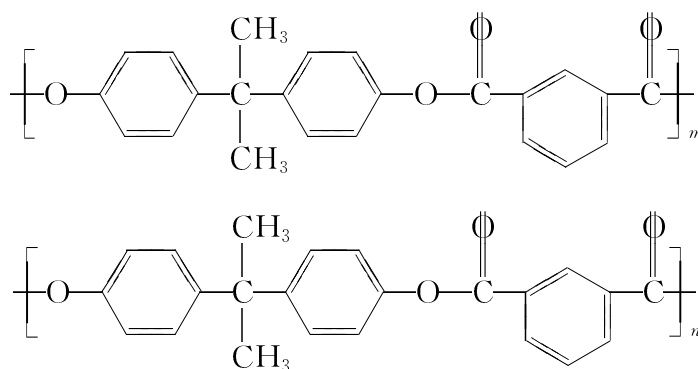
对于聚芳酯的系统研究, 最早是在 1958 年由苏联 B. B. Коршак 等人进行的。他们先后合成了 100 多种聚芳酯化合物, 并详细测定了它们的性能, 其中着重进行了双酚 A 与对(间)苯二甲酸缩聚而成的聚芳酯的研究开发工作。其典型结构为:



对苯二甲酸型



间苯二甲酸型



共聚芳酯型

聚芳酯与芳香族聚酰胺相比,显示了很大的优越性。虽然它们的分子主链上所含苯环的密度较高,因而都具有较高的耐热性,但芳香族聚酰胺的熔点与热分解温度十分接近,难以用一般热塑性塑料的方法成型加工。而聚芳酯则不然,熔点与热分解温度相差较大,可采用注射、挤出、吹塑等加热熔融的方法成型加工。因此,聚芳酯一经问世,即引起人们的高度重视,得到了较快的发展。

聚芳酯最早在 1973 年,由日本ユニチカ公司首先实现工业化生产,商品名称 U-polymer (U-聚合物)。生产聚芳酯的还有美国 Dart Industries 公司、Hooker 公司、Du Pont 公司,德国 Bayer 公司及苏联等。

国内沈阳化工研究院早在 20 世纪 60 年代就开始研究,后在沈阳树脂厂扩试。广州化工研究所和晨光化工研究院也进行了聚芳酯的研究,晨光化工研究院并进行了批量生产。

日本是聚芳酯产量和消费量最大的国家。1996 年日本聚芳酯的产量和消费量分别达到 2 500t 和 2 400t, 1997 年日本ユニチカ公司建成年产 5 000t 的聚芳酯生产厂,使聚芳酯的产量翻了一番。

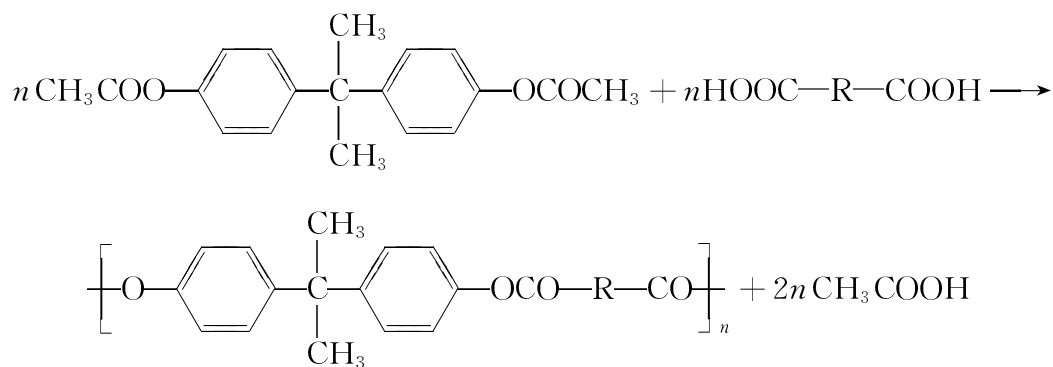
(二) 生产方法

聚芳酯以双酚 A 和对苯二甲酸或间苯二甲酸为原料,经缩聚反应制得。单独采用对苯二甲酸或间苯二甲酸制得的聚芳酯产物熔点和玻璃化温度高,结晶度较大,脆性也大。目前主要采用对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物作为原料,能得到综合性能优良的产物。

聚芳酯的生产方法主要有熔融缩聚法、溶液缩聚法和界面缩聚法 3 种:

1. 熔融缩聚法

以双酚 A 和芳香族二羧酸 (对苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸和间苯二甲酸的混合物)为原料,在高温熔融状态下直接进行缩聚反应。由于制得的聚芳酯分子量较小,而且颜色较深,因此,一般采用双酚 A 的醋酸酯为原料进行反应。反应式如下:

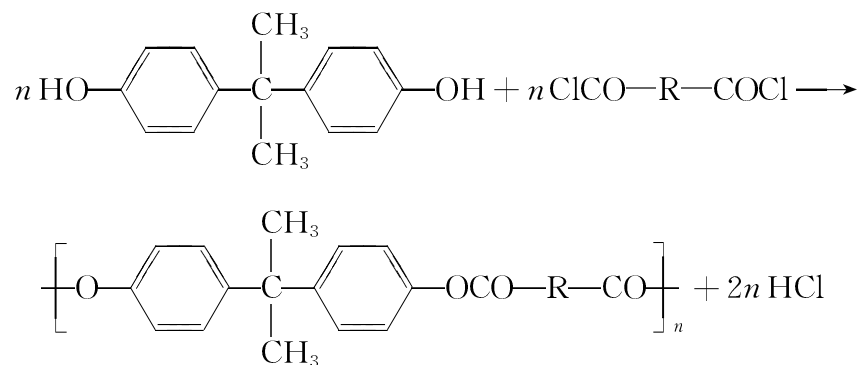


熔融聚合时,生成的聚芳酯熔体粘度较高,当达到一定的聚合度时,反应体系的搅拌及副产物醋酸的除去都比较困难,不易制得分子量较高的产物,因而此法目前已很少采用。

2. 溶液缩聚法

将等摩尔的双酚 A 和芳香族二甲酰氯溶于多氯联苯、邻二氯苯或 α -氯萘等溶剂中,在季铵盐催化剂存在下进行溶液缩聚反应。反应温度通常控制在 $150 \sim 210^\circ\text{C}$ 范围内。反应结束后用石油醚或环己烷、甲醇、甲苯、二甲苯等沉析剂使聚合物沉淀析出,再经洗涤、干燥即得产品。

反应式如下:

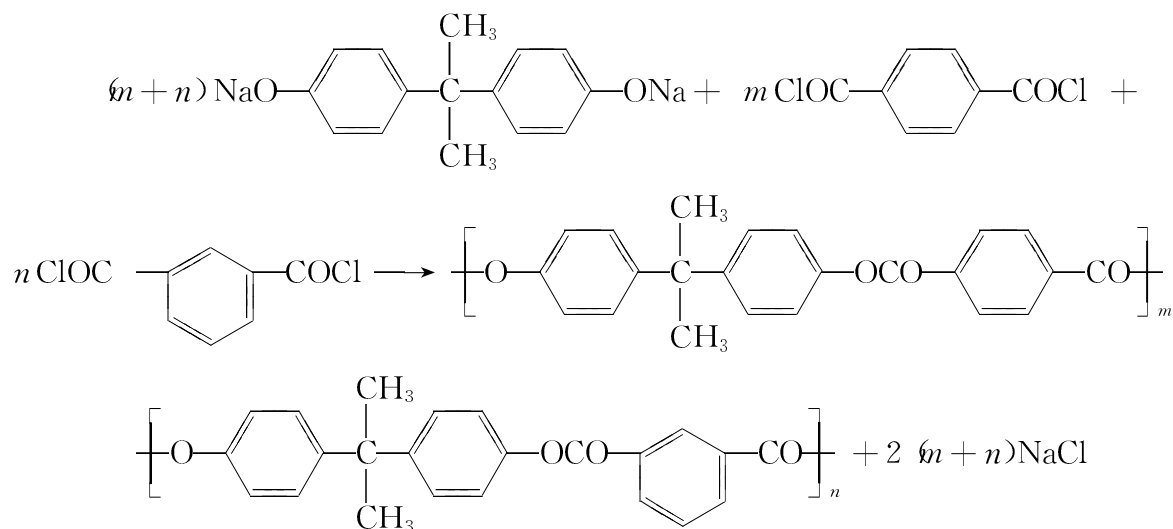


溶液聚合反应物料均一,所得产物的分子量较高,反应产品容易析出,操作简便。

3. 界面缩聚法

先将双酚 A 制成双酚 A 钠盐水溶液,再将苯二甲酰氯 (通常为对位和间位的混合物)溶于氯仿或二氯甲烷中,在碱催化剂及三乙基苄基氯化铵等表面活性剂存在下,于 20°C 左右使两者进行界面缩聚反应。缩聚反应结束后,经分水后用丙酮等沉析剂使聚合物沉淀析出,再经洗涤、离心分离、干燥制得粉状产品。

反应式如下:



界面缩聚可在常温常压下进行,反应速度快,一般在 10min 内即可完成,而且也容易得到高分子量的产物。该方法具有明显的优越性,已被广泛采用。

图 3-4-1 示出了界面缩聚法生产聚芳酯的工艺流程。

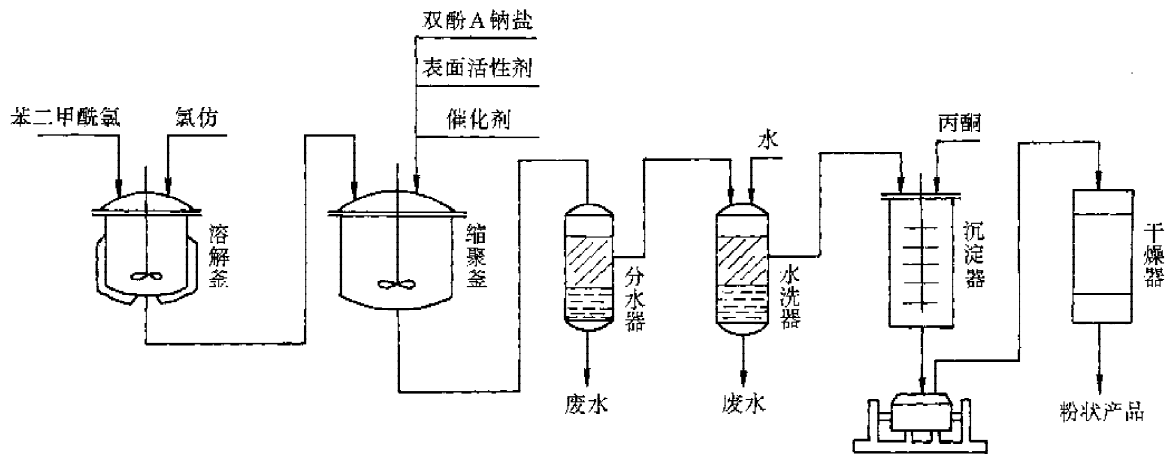


图 3-4-1 聚芳酯生产工艺流程(界面缩聚)

(三) 性能

1. 物理机械性能

聚芳酯具有优良的耐蠕变性、耐冲击性、应变回复性、耐磨性，以及较高的机械强度和刚性。表 3-4-1 列举了聚芳酯几个主要品级的物理机械性能。

表 3-4-1 聚芳酯的物理机械性能

项 目	U-100 (耐热品级)	U-1060 (通用品级)	U-4015 (高流动性品级)	U-8000 (吹塑成型品级)
密度,g /cm ³	1.21	1.21	1.24	1.26
洛氏硬度	R125	R125	R124	R125
吸水率 (20℃, 24h), %	0.26	0.25	0.20	0.15
吸湿率 (65%RH, 24h), %	0.07	0.07	0.05	0.03
拉伸强度,MPa	71.5	75.0	83.0	72.5
伸长率,%	50	62	62	95
弯曲强度,MPa	97.0	95.0	115.0	113.0
弯曲弹性模量,GPa	1.9	1.9	2.0	1.9
压缩强度,MPa	96.0	96.0	98.0	98.0
悬臂梁冲击强度 (缺口),J /m	150~250	250~350	250~350	80~150

聚芳酯在很宽的温度范围内显示出较高的拉伸强度 (图 3-4-2)。

与聚碳酸酯相比,聚芳酯的冲击强度的绝对值略低,但它与试样厚度的依存性比聚碳酸酯要小,当厚度在 6.4mm 以上时,其冲击强度反而比聚碳酸酯高 (表 3-4-2)。

表 3-4-2 聚芳酯和聚碳酸酯冲击强度的比较

项 目	聚 芳 酯	聚碳酸酯
悬臂梁冲击强度 (缺口),J /m		
1.6mm	300	750
3.2mm	200	720
6.4mm	130	120
12.8mm	110	80

图 3-4-3 示出了聚芳酯分子量 (对数粘度)与冲击强度的关系。由图可知,聚芳酯的冲击强度与分子量 (对数粘度)的关系较大,当对数粘度小于 0.5 时,悬臂梁冲击强度降至 150J /m 以下。

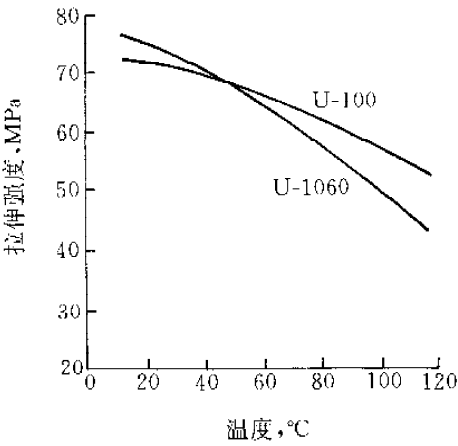


图 3-4-2 聚芳酯拉伸强度与温度的关系

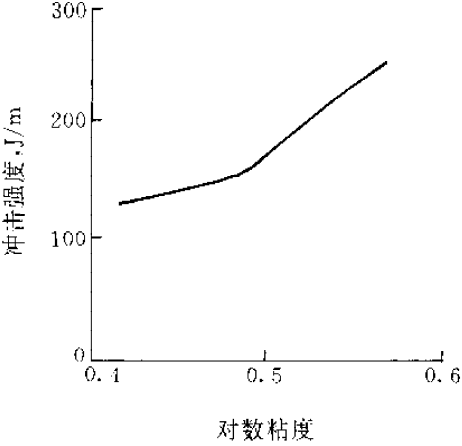


图 3-4-3 聚芳酯分子量(对数粘度)与冲击强度的关系(25℃,苯酚:四氯乙烷=60:40,g/dL)

图 3-4-4 示出了聚芳酯 U-100 和 U-1060 的拉伸蠕变特性。由图可知,即使是在 21MPa 这样高的载荷下,其蠕变量也很小。

对于高分子材料来说,除了完全弹性体外,在外力作用下均会产生永久应变。但聚芳酯显示了优异的应变回复性。表 3-4-3 示出了聚芳酯、聚碳酸酯和聚甲醛的滞后损失率和应变率的关系。从表中可知,聚芳酯的滞后损失小,即使是在应变率较大的情况下,聚芳酯的滞后损失也比聚碳酸酯和聚甲醛要小得多。

表 3-4-3 聚芳酯及聚碳酸酯和聚甲醛的滞后损失率和应变的关系

应变率, %	变形距离, mm	滞后损失率,%					
		U-1060 聚芳酯		聚碳酸酯		聚甲醛	
		变形 1 次	变形 10 次	变形 1 次	变形 10 次	变形 1 次	变形 10 次
0.06	15.9	1.9	4.7	2.7	7.5	5.7	11.0
0.07	18.5	2.4	6.5	3.2	9.7	7.3	13.0
0.08	21.1	2.8	7.1	5.7	21.3	8.5	15.6
0.09	23.7	3.2	8.9	9.5	30.0	8.9	16.4
0.10	26.4	3.4	11.4	14.7	39.2	9.6	16.0
0.11	29.1	4.1	14.4				
0.12	31.7	4.7	16.0	23.6	44.4	11.3	18.9
0.13	34.4	5.7	20.0				

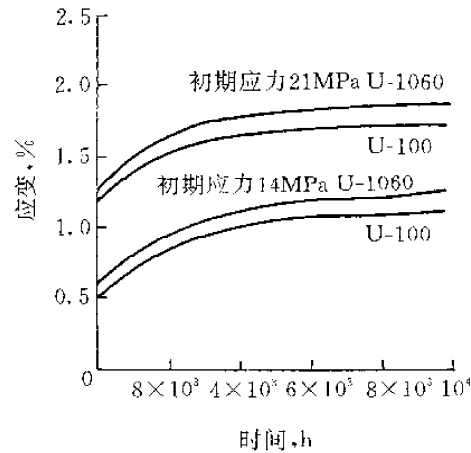


图 3-4-4 聚芳酯的拉伸蠕变特性

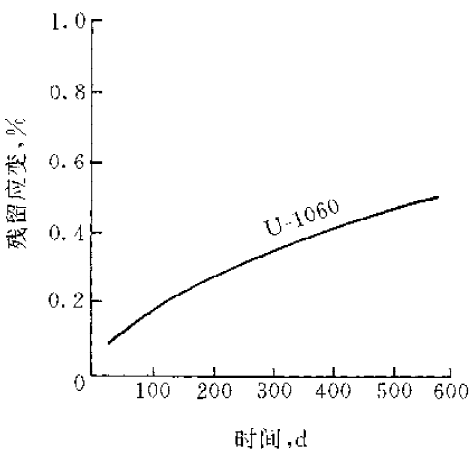


图 3-4-5 聚芳酯在循环弯曲变形作用下的残留应变(25℃)

图 3-4-5 示出了聚芳酯在循环弯曲变形作用下的残留应变情况。图中也同样反映了聚芳酯具有优异的应变回复性。即使是在较高的温度下,聚芳酯仍能保持这一优良性能,不致产生过大的残留应变。

2. 热性能

聚芳酯的分子主链中含有较密集的苯环,所以具有优异的耐热性。在 1.82MPa 的载荷下,聚芳酯 (U-100) 的热变形温度达 175℃。用差热法测定,其开始失重的温度为 400℃,分解温度为 443℃;用示差扫描量热法 (DSC 法) 测定,聚芳酯的玻璃化温度为 193℃,比聚碳酸酯约高 50℃左右,比聚砒也要高 3~4℃。因此,聚芳酯各种性能受温度的影响,要比聚碳酸酯和聚砒更小,而且线膨胀系数小,尺寸稳定性更好。

与其它一些工程塑料相比,聚芳酯还具有优良的耐焊锡性和很低的热收缩率 (表 3-4-4 和表 3-4-5)。

表 3-4-4 聚芳酯及其它工程塑料耐焊锡性的比较

名 称	焊锡接触时间, s				
	0	2	7	10	15
聚芳酯 (U-100、U-1060)	○	○	○	○	△
聚碳酸酯	○	○	△	△	×
聚甲醛	○	△	×	×	×
聚砒	○	○	○	○	×
玻纤增强 PBT	○	○	○	○	×

注] ○: 不变化; △: 稍变形; ×: 大幅度变形。

表 3-4-5 聚芳酯及其它工程塑料的热收缩率

名 称	热收缩率, %			
	110℃ 热处理	130℃ 热处理	150℃ 热处理	170℃ 热处理
U-100 聚芳酯	0	0	0.15	0.20
U-1060 聚芳酯	0	0.02	0.18	0.23
U-4015 聚芳酯	0	0.08	0.25	
U-8000 聚芳酯	0.15	1.80		
聚碳酸酯	0	0.05	0.20	
聚砒	0	0	0.13	0.20
聚甲醛	0.26	0.35	0.73	

聚芳酯属自熄性塑料, 不燃。在不含阻燃剂的情况下, 厚度 1.6mm 的试样可达到 UL94 V-0 级水平。

聚芳酯的氧指数为 36.8。它除了比含有卤素的聚氯乙烯、聚偏氯乙烯及聚四氟乙烯、聚苯硫醚等低一些而外, 比其它塑料, 包括含有阻燃剂的品种的氧指数均要高。

3. 电性能

聚芳酯的电性能类似聚甲醛、聚碳酸酯和聚酰胺, 而耐电压性特别好 (表 3-4-6、3-4-7)。

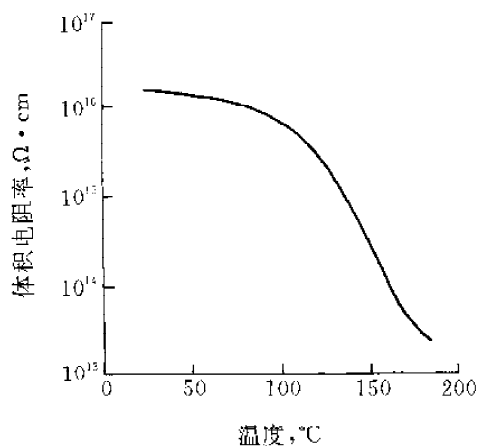
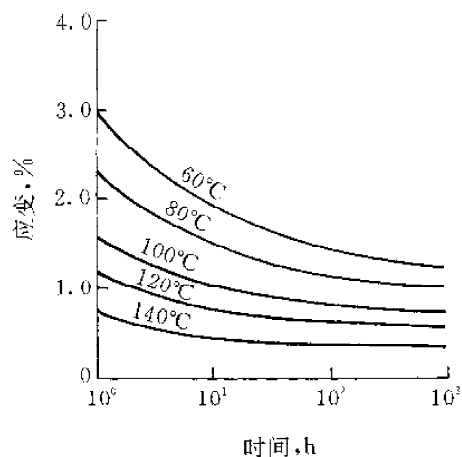
表 3-4-6 聚芳酯的电性能

项 目	U-100	U-1060	U-4015	U-8000
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}
耐电弧性, s	129	129	120	123
介电常数 (10^6 Hz)	3.0	3.0	3.0	3.0
介质损耗角正切 (10^6 Hz)	0.015	0.015	0.015	0.015

表 3-4-7 聚芳酯及其它工程塑料的耐电压性

名 称	厚度, mm	耐电压, kV	介电强度, kV/mm
U-100 聚芳酯	1.70	51	30
U-1060 聚芳酯	1.70	58	34
玻纤增强 PBT	1.60	53	33
聚砜	1.93	50	26

聚芳酯的吸湿性小, 它的电性能在潮湿环境中也是十分稳定的。例如, 聚芳酯的体积电阻率在干燥环境下为 $2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, 在 23°C 水中浸渍 96h 后, 仍有 $2.8 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, 聚芳酯的电性能受温度的影响也较小, 如图 3-4-6 所示, 聚芳酯的体积电阻率即使在 160°C 高温下, 仍能保持 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的水平。

图 3-4-6 聚芳酯体积电阻率与温度的关系
(厚度 0.1mm, 电压 100V)图 3-4-7 聚芳酯在不同温度下临界开裂应变
与时间的关系

4. 化学性能

聚芳酯作为非结晶性工程塑料, 容易被卤化烃、芳香烃或酯类溶剂所侵蚀, 但其耐酸性和耐油性良好。表 3-4-8 列举了聚芳酯在一些有机溶剂中的内聚能密度及发生溶剂开裂的临界应变值。图 3-4-7 示出了聚芳酯在不同温度下临界开裂应变与时间的关系。通常, 聚芳酯分子量越小, 环境温度越高, 则发生溶剂开裂的时间越短。

表 3-4-8 聚芳酯在一些有机溶剂中的内聚能密度及发生溶剂开裂的临界应变值

名 称	内聚能密度, $\times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^3$	临界应变值, %
正己烷	30.5	1.34
乙醚	30.9	0.63
环己烷	34.3	1.62

(续表)

名 称	内聚能密度, $\times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$	临界应变值, %
甲基异丁基酮	35.1	0.35
四氯化碳	35.9	0.36
甲苯	37.2	0.20
醋酸乙酯	38.0	0.28
三氯乙烯	38.5	溶解
丙酮	41.4	0.28
二硫化碳	41.8	0.53
异戊醇	41.8	1.34
异丁醇	43.9	1.38
异丙醇	48.1	1.34
正丁醇	49.7	1.19
乙腈	49.7	0.87
正丙醇	49.7	1.44
二甲基亚砷	50.2	0.48
苯甲醇	50.6	0.59
丙二醇	52.7	3.07
乙醇	53.1	1.42
甲醇	60.6	1.94
乙二醇	61.0	4.30
二甲基甲酰胺	80.3	3.83

5. 其它性能

聚芳酯的透明性优异,折光指数为 1.61,比聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸酯均高,而其光线透过率在厚度为 2mm 时为 87%,与聚碳酸酯大体相同。

聚芳酯具有优良的耐紫外线照射性。图 3-4-8 示出了聚芳酯的紫外线屏蔽性。厚度为 0.1mm 的聚芳酯即能全部阻挡 350nm 以下波长的光。

聚芳酯是具有优异耐候性的工程塑料之一。其耐候性明显优于聚碳酸酯。

(四) 规格

表 3-4-9 示出了晨光化工研究院聚芳酯企业标准。

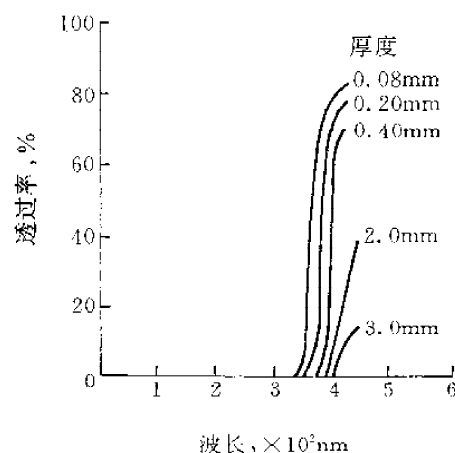


图 3-4-8 聚芳酯的紫外线屏蔽性

表 3-4-9 晨光化工研究院聚芳酯企业标准

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	白色粉末或浅黄色粒料	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\geq 10^{16}$
固有粘度	0.6~1.2	介电常数 (60Hz)	≤ 3.4
拉伸强度, MPa	≥ 65	介电强度, kV/mm	≥ 20
简支梁冲击强度 (缺口), $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	≥ 20	介质损耗角正切 (60Hz)	$\leq 2.3 \times 10^{-2}$
热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	≥ 170		

(五) 成型加工

1. 成型特性

聚芳酯的熔体粘度较高,在同一温度下,大约为聚碳酸酯的 10 倍,这就要求有较高的成

型温度,以获得较好的流动性。图 3-4-9、3-4-10 分别示出了聚芳酯的熔体粘度与温度及剪切速率之间的关系。

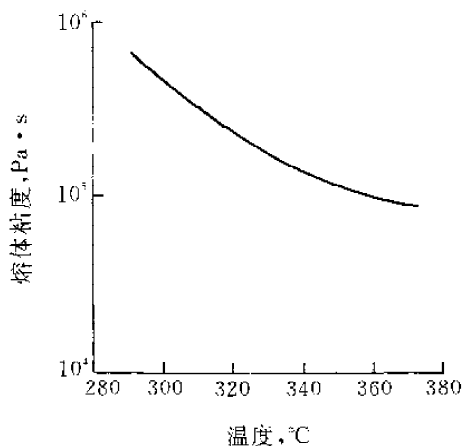


图 3-4-9 聚芳酯熔体粘度与温度的关系
(压力 10MPa, 喷嘴直径 0.5mm)

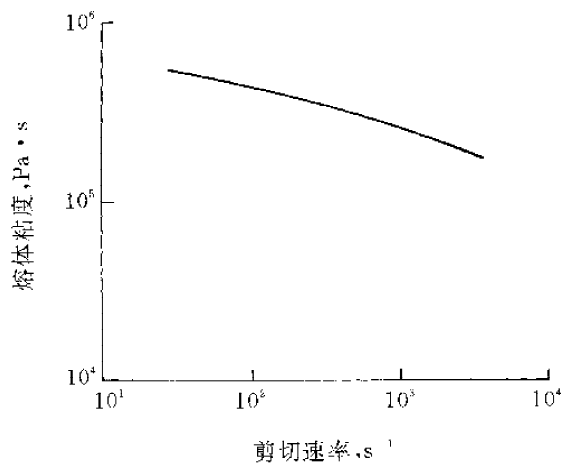


图 3-4-10 聚芳酯熔体粘度与剪切速率的关系
(340°C, 喷嘴直径 0.5mm)

聚芳酯的流动性与其制品厚度也有一定关系,通常当厚度小于 2mm 时,流动性便迅速降低。因此,聚芳酯在成型薄壁制品时,应给予较高的温度和压力。图 3-4-11 示出了聚芳酯流动距离与厚度及成型压力之间的关系。

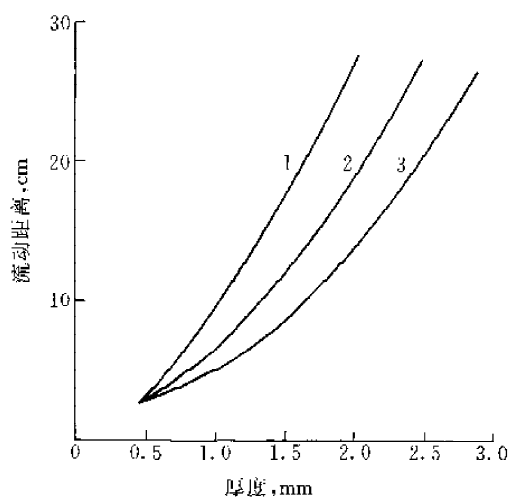


图 3-4-11 聚芳酯流动距离与制品厚度的关系
(成型温度 360°C, 模温 120°C)
1—注射压力 140MPa; 2—注射压力 100MPa;
3—注射压力 80MPa

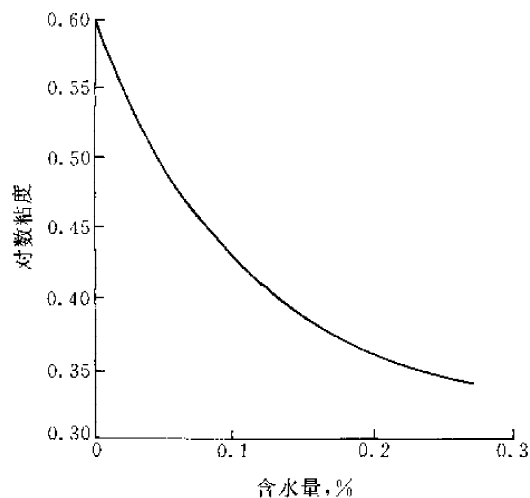


图 3-4-12 聚芳酯含水量与对数粘度的关系
(320°C, 10min, 苯酚:四氯乙烷=60:40)

微量水分将会引起聚芳酯成型过程中的分解,因此成型前对聚芳酯进行预干燥是十分重要的。含水量通常应控制在 0.02% 以下。干燥条件一般为 110~140°C, 6h。图 3-4-12 示出了聚芳酯的含水量与对数粘度之间的关系。由图可知,含水量对于聚芳酯的对数粘度具有明显影响。

2. 注射成型

聚芳酯可以用一般的注射机注射成型,但其熔体粘度较大,所需成型温度较高,为防止出现物料烧结炭化,一般应避免采用装有针型阀的注射机。

聚芳酯的成型收缩率与聚碳酸酯相近,均为 0.05%左右。通常注射成型聚碳酸酯的模具,也可用于聚芳酯的注射,但对于形状较为复杂的制品,为弥补聚芳酯流动性欠佳的缺点,则应将模具浇口、流道等加工得稍大些。

聚芳酯在注射成型时的模具温度一般较高,如模温过低,注射成型后制品的残留应变大,有的甚至在不施加任何外力的情况下就产生开裂,对于厚度不均匀及弯角较多的制品,残留应变更大。

在进行模具设计时,应注意回避与制品使用寿命有密切关系的应力集中问题。在成型有弯角 R 的制品时,选取 R 值十分重要。表 3-4-10 示出了具有不同弯角 R 值的拉伸冲击强度。从表中可知, R 值小,冲击强度则明显降低。

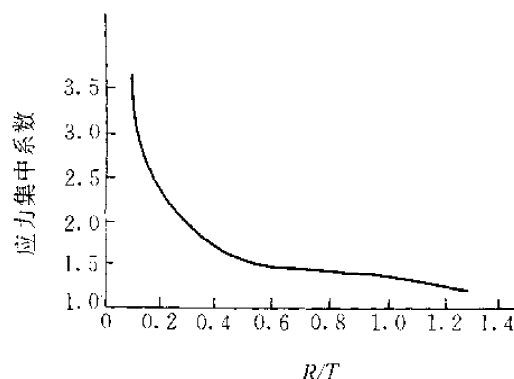


图 3-4-13 聚芳酯注射成型时 R/T 与应力集中系数的关系

表 3-4-10 具有不同弯角 R 值的拉伸冲击强度

(单位:J)

塑料名称	弯角 R , mm		
	0.1	0.5	1.0
聚芳酯	2.4	3.9	5.5
尼龙 66	0.4	0.9	
聚甲醛	1.2	2.4	

图 3-4-13 示出了弯角 R 和制品厚度 T 之比 (R/T) 与应力集中系数之间的关系。从图中可知,当 R/T 在 0.3 以下时,应力集中系数迅速增大,在进行模具设计时, R/T 一般取 0.5 以上为好。

表 3-4-11 列举了聚芳酯的注射成型工艺条件。

表 3-4-11 聚芳酯注射成型工艺条件

项 目	U-100、U-1060	U-8000	AX-1500
料筒温度,℃			
后部	300~320	250~270	230~250
中部	330~350	260~300	240~260
前部	330~350	260~300	240~260
模具温度,℃	120~140	80~100	50~70
注射压力,MPa	110~130	90~110	80~120
螺杆背压,MPa	6~12	6~12	6~12
保持压力,MPa	50~110	50~110	40~80
成型周期,s	15~30	15~30	15~30

注] AX-1500 系用碳纤维改性的聚芳酯品级。

3. 挤出成型

与注射成型相比,聚芳酯挤出成型的温度一般要低 10~20℃左右。聚芳酯的熔体粘度较高,为了改善塑化效果,一般应采用长径比、扭矩及功率较大的挤出机。另外,为避免剪切发热造成烧结炭化,螺杆的转速不宜过高,螺杆和口模在结构上应尽量减少容易造成物料滞

留的部位。表 3-4-12 列举了聚芳酯挤出成型的工艺条件。

表 3-4-12 聚芳酯挤出成型工艺条件

项 目	U-100	U-8000	AX-1500
料筒温度,℃			
后部	310	260	220
中部	330	270	230
前部	340	280	240
口模温度,℃	320	260	220

4. 吹塑成型

聚芳酯可采用吹塑成型方法制造耐热瓶和饮料水用瓶。聚芳酯的吹塑成型工艺与 PET 相似。一般采用一步法 (热型坯法) 成型工艺, 在同一台设备上, 先经注射成型制成型坯, 然后乘热进行双轴拉伸吹塑成型。表 3-4-13 示出了聚芳酯吹塑成型品级 U-8400 的吹塑成型工艺条件。

表 3-4-13 聚芳酯 U-8400 吹塑成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		模具温度,℃	≤ 30
后部	260	注射压力,MPa	70
中部	280	拉伸温度,℃	100~110
前部	280	干燥条件	100℃, 7h 以上

5. 二次加工

1) 粘接 聚芳酯可使用溶剂或粘合剂进行粘接。溶剂主要为二氯甲烷等卤代烃类。粘合剂主要有环氧树脂、有机硅树脂、 α -氰基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯等。

聚芳酯也可用超声波进行粘接, 粘接条件及粘接性能见表 3-4-14。

表 3-4-14 聚芳酯超声波粘接条件及其强度

粘 接 条 件			剪切强度, MPa
振幅, μm	压力, MPa	时间, s	
30	0.6	3	74
30	0.5	3	73

2) 涂装 聚芳酯的涂装性良好。聚氨酯、环氧树脂及乙烯基类型的涂料对聚芳酯均有很好的粘附性和密着性, 而且在涂装时无需使用底漆。利用聚芳酯优良的耐热性, 还可对其进行烘烤涂装。

与聚碳酸酯的硬度 (铅笔硬度 B 级) 相比, 聚芳酯具有更高的硬度 (H 级), 但为了进一步提高它的硬度及耐擦伤性, 还可使用有机硅树脂系列的硬质涂剂对其进行硬涂处理。

(六) 应用领域

聚芳酯是透明特种工程塑料, 加之具有优良的耐热性、阻燃性、耐冲击性、耐紫外线屏蔽性和耐候性等特点, 所以广泛用于电子电器、汽车、机械、医疗及食品等领域。

1. 电子电器

聚芳酯在电子电器领域, 主要用作开关 (如键盘、透明旋钮、触头、手柄及外壳等), 电位

器,插座,连接器,线圈绕线管,继电器(如外壳、基板及起动开关等),发光二极管(如外壳、反射板框、灯头等),照明灯泡零件,干燥器零件,高频电子加热器零件,磁带录音机的滑动零件(如齿轮、摇臂、滑杆等),微型电子计算机零件,LED(大型电子显示器)反射板,CD-ROM(只读光盘)驱动器的结构零件等。

图 3-4-14 示出了聚芳酯制造的部分电子电器零件。主要利用聚芳酯的耐热性、电绝缘性、阻燃性、耐化学药品性和成型性等特点。

聚芳酯在电子电器上的应用实例如下。

1) 继电器外壳 有透明和不透明两种,前者采用 P 系列聚芳酯制造,后者采用 AX 系列制造。继电器可分为开放式和密闭式两种,由于聚芳酯的防水性好,透水性小,气体屏蔽性好,通常被用来制造密闭式继电器的外壳。

2) 发光二极管 发光二极管不仅要求耐热性优良,而且还要求具有良好的反射性和遮光性,通常选用高反射遮光聚芳酯品级,如 AX-1500W 和 AXN-1500W,反射率可达 88%~90%,阻燃性可分别达到 UL94HB 和 V-0 的标准。

3) 非接触式开关(图 3-4-15) 非接触式电器开关要求具有优良的阻燃性、耐热性、介电性以及良好的熔体流动性。阻燃级聚芳酯能很好地满足这些要求。图中示出的是用阻燃级聚芳酯 U-Polymer AXN-1500 经注射成型制造的非接触式电器开关。

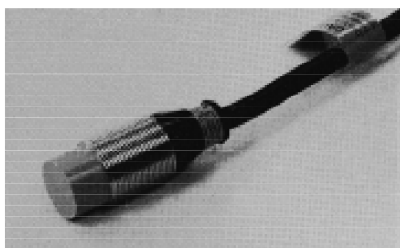


图 3-4-15 聚芳酯制造的非接触式电器开关



图 3-4-14 聚芳酯制造的部分电子电器零件

4) CD-ROM(只读光盘)驱动器结构零件 这是聚芳酯的最新应用领域之一。只读光盘是目前电脑微机上普遍使用的一种存储器,像软盘一样,要在微机上装有驱动器才能使用,这种驱动器的结构零件要求具有优良的刚性、耐热性、尺寸稳定性、耐蠕变性和成型性,聚芳酯能较好地满足这些要求。

2. 汽车

聚芳酯在汽车上,主要用作灯光反射器、照明装置零件、滑动零件及透明零部件等。

1) 灯光反射器 聚芳酯耐热性优良,在高温下的蠕变小,尺寸稳定性好,并能很方便地进行高温烘烤涂装,因此它经常被用作汽车灯光反射器。

2) 照明装置零件 AX 系列聚芳酯具有优良的反射性及遮光性,特别适合制造汽车灯座、灯外壳等照明装置的零件。另外,在制造过程中经常需要采用环氧树脂等粘合剂进行粘接等二次加工,由于聚芳酯的耐热性好,可以提高固化温度,缩短加工时间。

3) 滑动零件 聚芳酯具有优良的刚性、耐热性、尺寸稳定性和应变回复性,因此它经常被用作汽车滑动零件,如轴衬、弹簧和熔断器等。

4) 透明零部件 聚芳酯是所有透明材料中综合性能最好的品种之一(图 3-4-16)。厚度为 2mm 的 P 系列高透明聚芳酯光线透过率可高达 90%,因此被用来代替无机玻璃制作汽车透明外装件及透镜(如雾灯透镜、内透镜、扩散透镜)等零部件。

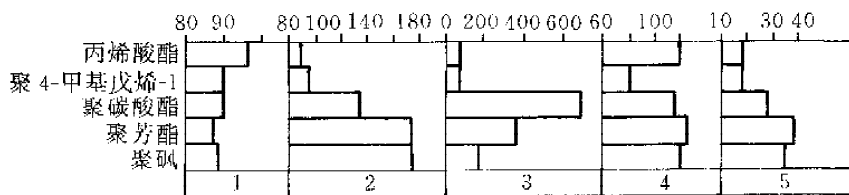


图 3-4-16 透明高分子材料性能的比较

1—厚度 1mm 时光线透过率, %; 2—热变形温度, °C; 3—冲击强度, J/m;
4—洛氏硬度; 5—氧指数, %

图 3-4-17 示出了聚芳酯制造的汽车灯透镜和熔断器。主要利用聚芳酯的透明性、耐候性、耐热性和成型性等特点。

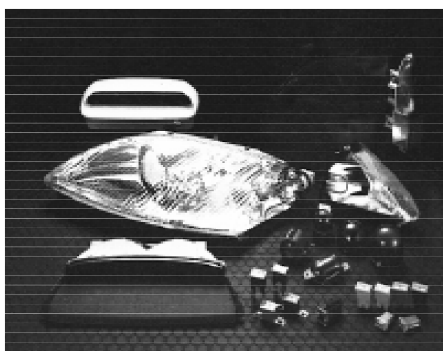


图 3-4-17 聚芳酯制造的汽车灯透镜和熔断器

3. 机械

1) 机械设备 聚芳酯主要用于制造塑料泵和各种滑动零部件。

①) 塑料泵。用于制造塑料泵的叶轮、壳体等零部件。主要是利用聚芳酯的刚性、强度、耐热性和应变回复性等特点。采用 AX 系列聚芳酯制成的塑料泵, 还具有良好的耐化学药品性。与金属泵相比, 它的电力消耗可降低 25% 左右, 而泵体输送功率则可提高 10%~30%。

②) 滑动零部件。用于制造齿轮、轴承、皮带轮等滑动零部件, 具有耐磨性好、摩擦因数小、极限 PV 值高和尺寸稳定性好等特点, 使用效果较为理想。

2) OA 机器 聚芳酯可用于制造传真机零件、打印机的凸轮和 FDD (电脑软盘驱动器) 等。主要利用聚芳酯的刚性、尺寸稳定性、耐热性和成型性等特点。

3) 精密机械 聚芳酯可用于制造手表零件和照相机零件等。这是因为聚芳酯具有高刚性, 高尺寸精度, 良好的外观以及熔体高流动性等特点。图 3-4-18 示出了聚芳酯制造的部分精密零件。



图 3-4-18 聚芳酯制造的部分精密零件



图 3-4-19 聚芳酯制造的点眼药容器

4. 医疗及食品

在医疗领域, 利用聚芳酯优异的透明性、耐紫外线屏蔽性和耐化学药品性等特点, 目前已制造了多种药品中空容器。图 3-4-19 示出了用聚芳酯制造的点眼药容器。

利用聚芳酯的硬度、耐磨性和良好的粘接性,还制造了假牙及眼耳鼻喉科医疗器械。

在食品领域,利用聚芳酯的耐热性、透明性和无毒性等特点,可用于制造内装红茶、乌龙茶和微碳酸果汁饮料的耐热瓶(图 3-4-20)。



图 3-4-20 聚芳酯制造的耐热瓶



图 3-4-21 聚芳酯制造的胶冻容器

5. 其它

图 3-4-21 示出了由聚芳酯板材经深拉深成型制得的胶冻容器。主要利用聚芳酯的耐热性、透明性、低温冲击性、无毒性 and 成型加工性等特点。

另外,聚芳酯还可用于制造梳子、眼镜框架和夹子等日用杂货品。聚芳酯制造的梳子具有优良的应变回复性,并对皮肤和毛发具有柔软舒适的触感。

(七) 聚芳酯的红外吸收光谱

图 3-4-22 示出了聚芳酯的红外吸收光谱图。其特征是在 1740cm^{-1} 处由芳香族聚酯而引起的吸收峰。据此特征吸收峰可以方便地将聚芳酯和其它的聚酯、聚碳酸酯等加以区别。

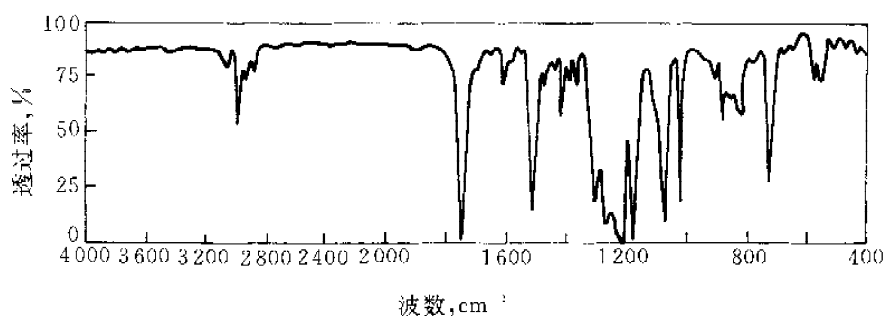


图 3-4-22 聚芳酯(U Polymer)的红外吸收光谱 [溶液铸膜 (二氯甲烷)]

(八) 主要生产厂家及商品名称

1. 晨光化工研究院
2. ユニチカ株式会社(日本)
商品名称 U Polymer
3. Du Pont Co. (美国)
商品名称 Arylon PAR
4. Dart Industries Co. (美国)
商品名称 PAR
5. Hooker Chemical Corp. (美国)
商品名称 Durel
6. Bayer AG (德国)

商品名称 APE

7. 苏联

商品名称 Полиарилат

第二节 改性聚芳酯

一、耐化学药品聚芳酯

如前所述,聚芳酯的耐化学药品性不甚理想,采用碳纤维改性的 AX 系列聚芳酯,则耐化学药品性能得到改善,而耐有机溶剂性能有明显改善,且成型加工性能也得到大幅度地提高。表 3-4-15 示出了 AX 系列聚芳酯的性能。表 3-4-16 列举了 AX 系列聚芳酯的耐化学药品性。

表 3-4-15 AX 系列聚芳酯的性能

项 目	AX-1500	AXN-1502	AXN-1500
密度, g/cm^3	1.17	1.20	1.31
拉伸强度, MPa	74	81	83
弯曲强度, MPa	92	94	97
伸长率, %	20~30	10~20	3~5
弯曲弹性模量, GPa	2.2	2.3	2.4
冲击强度 (缺口), J/m	50~90	30~50	20~40
热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	150	147	140
线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	7.7	7.4	7.2
介电强度, kV/mm	25	25	25
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}
介电常数 (10^6Hz)	3.6	3.5	3.5
介质损耗角正切 (10^6Hz)	0.042	0.038	0.035
耐电弧性, s	84	77	72
阻燃性 (UL94)	HB	V-2	V-0

表 3-4-16 AX 系列聚芳酯的耐化学药品性

名 称	20 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$
水	○	○
5%食盐水	○	○
10%食盐水	○	○
5%氯化钙	○	○
3%醋酸	○	×
5%醋酸	○	×
10%氨水	×	×
10%氢氧化钠	×	×
50%乙醇	○	○
95%乙醇	○	○
50%异丙醇	○	○
异丙醇	○	○
乙二醇	○	△
丙三醇	○	○

续表)

名 称	20℃	60℃
丙酮	○	
苯	○	○
甲苯	○	○
二甲苯	○	○
石脑油	○	○
正戊烷	○	
正庚烷	○	
煤油	○	○
润滑油	○	○
矿物油	○	○
汽油	○	
柴油	○	○

注] 浸渍 16 个月后测定其拉伸冲击强度保持率。
○:80%以上,△:80%~50%,×:50%以下。

二、玻璃纤维增强聚芳酯

(一) UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯

UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯是以 U 系列聚芳酯为基础原料,经玻璃纤维增强而制得的产品。它具有优良的耐热性、机械性能和尺寸稳定性。图 3-4-23 示出了 U 系列和 UG 系列聚芳酯的热收缩率的比较情况,由图可知,UG 系列聚芳酯的热收缩率比 U 系列低得多。

非结晶性工程塑料,包括 U 系列聚芳酯在内,耐应力开裂性都比较差,但用玻璃纤维增强的 UG 系列聚芳酯,在耐应力开裂性方面得到了很大的改善,特别是作为带有金属嵌件的制品,UG 系列聚芳酯的成型残留应力很小,可以有效地防止开裂的发生。表 3-4-17 列举了 UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能。

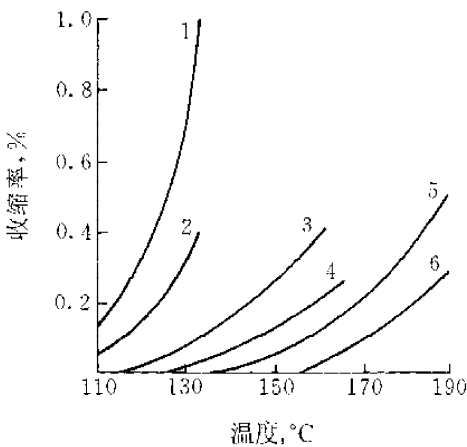


图 3-4-23 聚芳酯的热收缩率与温度的关系
1—U-8000; 2—UG-8000-30; 3—U-4015;
4—UG-4015-30; 5—U-100; 6—UG-100-30

表 3-4-17 UG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能

项 目	UG-100-30	UG-1060-30	UG-2030-30	UG-4015-30	UG-8000-30
玻璃纤维含量,%	30	30	30	30	30
密度,g /cm ³	1.44	1.44	1.45	1.45	1.46
吸水率 (3.2mm, 24h), %	0.24	0.23	0.20	0.18	0.13
拉伸强度,MPa	135	138	140	140	144
伸长率,%	2.5	2.5	2.5	2.4	2.3
弯曲强度,MPa	130	138	145	150	156
弯曲弹性模量,GPa	5.8	5.9	6.2	6.5	7.5
冲击强度 (缺口),J /m	102	106	105	110	130

续表)

项 目	UG-100-30	UG-1060-30	UG-2030-30	UG-4015-30	UG-8000-30
洛氏硬度 (R)	122	122	122	122	121
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
热变形温度 (1.82MPa), $^\circ\text{C}$	180	169	160	141	121
介电强度, kV/mm	35	41	34	32	40
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	4.6×10^{16}	4.6×10^{16}	4.0×10^{16}	4.0×10^{16}	2.8×10^{16}
介电常数 (10 ⁶ Hz)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
耐电弧性, s	120	120	120	120	120
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2
成型收缩率, %	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

(二) AXG 系列玻璃纤维增强聚芳酯

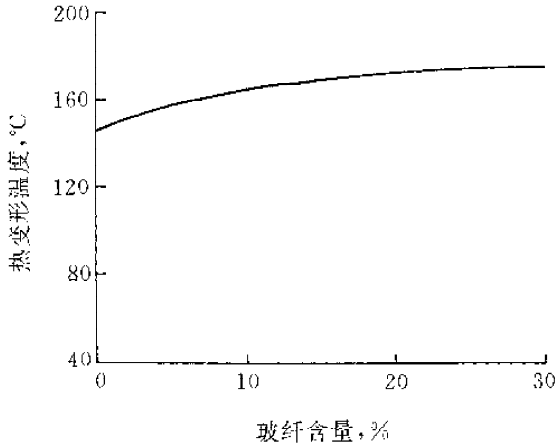


图 3-4-24 AXG 系列聚芳酯玻纤含量与热变形温度的关系

AXG 系列玻璃纤维增强聚芳酯是以 AX 系列聚芳酯为基础原料,经玻璃纤维增强而制得的产品。如图 3-4-24 所示,AXG 系列聚芳酯的热变形温度,随玻璃纤维含量的增加而增加,但增加的幅度不大。

另外,与聚酰胺、聚甲醛、PBT 的玻璃纤维增强的品级相比,AXG 系列聚芳酯只要含有较少的玻璃纤维,即可达到相当的强度和尺寸稳定性,翘曲量可控制到最低限度,制品的密度也较小。表 3-4-18 列举了 AXG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能。

表 3-4-18 AXG 系列玻璃纤维增强聚芳酯的性能

项 目	AXG-1500-20	AXNG-1502-20	AXNG-1500-20
玻璃纤维含量, %	20	20	20
密度, g/cm ³	1.31	1.33	1.51
吸水率 (6.2mm, 24h), %	0.65	0.65	0.60
拉伸强度, MPa	130	125	125
伸长率, %	9.0	7.0	7.0
弯曲强度, MPa	150	140	140
弯曲弹性模量, GPa	5.8	6.2	7.3
冲击强度 (缺口), J/m	55	54	54
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	5.0	5.0	5.0
热变形温度 (1.82MPa), $^\circ\text{C}$	175	170	165
介电强度, kV/mm	30	25	25
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}
介电常数 (10 ⁶ Hz)	3.6	3.6	3.6
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	0.04	0.04	0.04
耐电弧性, s	70	50	30
阻燃性 (UL94)	HB	V-2	V-0
成型收缩率, %	0.4	0.4	0.4

三、高反射遮光聚芳酯

以 AX 系列聚芳酯为基体,用特殊的无机填料为填充剂进行改性,可制得高反射遮光聚芳酯,目前主要有 AX-1500W 和 AXN-1500W 等品级。它们具有反射率高,耐热性好,遮光性强和易于成型加工等特点,比常用的反射遮光材料(如改性聚苯醚、ABS、PBT 等)有更大的优越性。表 3-4-19 列举了高反射遮光聚芳酯的性能。

表 3-4-19 高反射遮光聚芳酯的性能

项 目	AX-1500W	AXN-1500W
密度, g/cm ³	1.37	1.51
拉伸强度, MPa	81	75
伸长率, %	14	11
弯曲强度, MPa	80	88
弯曲弹性模量, GPa	2.8	3.0
拉伸冲击强度, kJ/m ²	50	30
热变形温度 (1.82MPa), °C	150	130
阻燃性 (UL94)	HB	V-0
反射率, %	90	88~89
介电强度, kV/mm	25	25
体积电阻率, Ω·cm	10 ¹⁴	10 ¹⁴
耐电弧性, s	80	80

高反射遮光聚芳酯可采用注射、挤出等方法成型加工。

高反射遮光聚芳酯主要用于制造发光二极管的板用材料和电子显示器的反射板等。

四、高屏蔽聚芳酯

高屏蔽聚芳酯是以 U-8000 聚芳酯为基体,加入填充剂进行改性而制得。它保留了 U-8000 的良好成型加工性,可采用吹塑成型方法制成各种规格的中空吹塑制品。

高屏蔽聚芳酯对气体、水蒸气及紫外线等具有优异的屏蔽性(表 3-4-20),它的耐热性比 PET 高 10~25℃。

表 3-4-20 高屏蔽聚芳酯的屏蔽性能

项 目	U-8060	U-8100	U-8200	U-8400
全光线透过率, %	90	90	91	91
气体透过常数				
氧气	0.03	0.03	0.04	0.09
氮气	0.03	0.03	0.03	0.04
二氧化碳	0.20	0.20	0.30	0.70
水蒸气透过率, g/(m ² ·24h)	46	46	47	53

五、聚芳酯合金

(一) PAR/PC 合金

在高温下,使聚芳酯和聚碳酸酯进行熔融共混反应,可制得 PAR/PC 合金。聚芳酯具有的羧基和聚碳酸酯具有的碳酸酯基反应,脱除碳酸,生成嵌段共聚合物,成为两聚合物的相容化剂,从而可得到高透明相容性良好的聚合物合金。

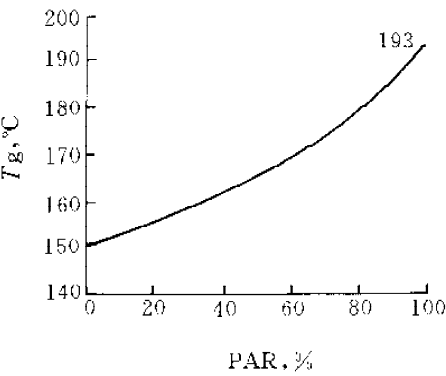


图 3-4-25 聚芳酯的含量与 PAR/PC 合金玻璃化温度的关系

PAR/PC 合金具有单一的玻璃化温度,通过控制聚芳酯与聚碳酸酯的比例,可以制得具有不同玻璃化温度的合金。图 3-4-25 示出了聚芳酯的含量与 PAR/PC 合金玻璃化温度的关系。

PAR/PC 合金与聚碳酸酯相比,使用温度明显提高,并且具有优良的耐紫外线屏蔽性和耐候性。和聚碳酸酯、聚芳酯相同,PAR/PC 合金具有优异的透明性,其光线透过率在厚度为 2mm 时为 85%~90%。表 3-4-21 示出了 PAR/PC 合金 U-Polymer P 系列的性能。

表 3-4-21 PAR/PC 合金 U-Polymer P 系列的性能

项 目	P-1001	P-3001	P-5001
密度, g/cm ³	1.21	1.21	1.21
吸水率 (3.2mm, 24h), %	0.26	0.25	0.25
拉伸强度, MPa	70	69	68
断裂伸长率, %	60	60	80
弯曲强度, MPa	83	85	90
弯曲弹性模量, GPa	2.0	2.0	2.1
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	300	300	450
洛氏硬度 (R)	123	122	120
线膨胀系数, ×10 ⁻⁵ /°C	6.2	6.2	6.3
热变形温度 (1.82MPa), °C	175	160	155
介电强度, kV/mm	31	30	30
体积电阻率, Ω·cm	2.0 × 10 ¹⁶	2.0 × 10 ¹⁶	2.0 × 10 ¹⁶
介电常数 (10 ⁶ Hz)	3.0	3.0	3.0
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	0.01	0.01	0.01
耐电弧性, s	127	125	125
阻燃性 (UL94)	V-2	V-2	V-2
光线透过率 (厚度 2mm), %	85	87	90
浊度 (厚度 2mm), %	3.0	3.0	3.0

以 PAR/PC 合金为基础,通过添加玻璃纤维、碳纤维或无机填料,可以制得各种具有优良机械性能和耐热性的增强材料。

PAR/PC 合金的成型加工性能和聚芳酯相比有了很大改善,能够较为方便地成型薄壁和大型制品。表 3-4-22 示出了注射成型工艺条件。

表 3-4-22 PAR/PC 合金 U-Polymer P 系列注射成型工艺条件

项 目	P-1001	P-3001	P-5001
料筒温度,℃			
后部	320	300	300
中部	340	330	310
前部	350	340	320
模具温度,℃	90~130	80~120	80~120
注射压力,MPa	100~150	100~150	100~150

PAR /PC 合金可用于制造移动电话的天线零件,耐热机械零件,半导体零件,光缆接线箱,透明阻燃零件以及汽车灯具等。

(二) PAR/PET 合金

PAR /PET 合金是在特殊的工艺条件下,经熔融混炼制得。由于在熔融混炼时,PAR 和 PET 两种聚合物之间发生酯交换反应,所以能得到具有单一 T_g 透明的相容系合金。

由于 PAR /PET 合金是相容性共混体系,各项性能与组成的关系基本呈现连续的线性变化,因此可利用共混比的改变来调节性能。图 3-4-26~图 3-4-28 分别示出了 PAR /PET 合金的 T_g 、热变形温度、冲击强度与共混物组成的关系。

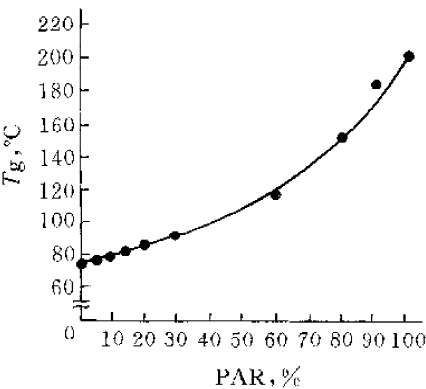


图 3-4-26 PAR/PET 合金的 T_g 与共混物组成的关系

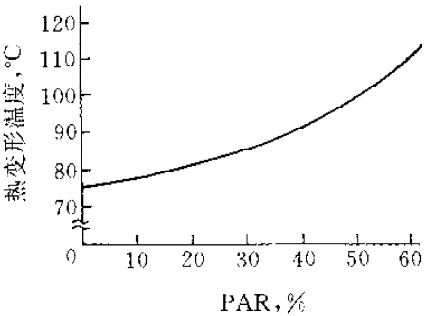


图 3-4-27 PAR/PET 合金的热变形温度与共混物组成的关系

PAR /PET 合金的性能特点是能够保持聚芳酯的优良的紫外线屏蔽性和透明性,又能显著改善聚芳酯的成型加工性、耐化学药品性和耐油性。表 3-4-23 示出了 PAR /PET 合金的性能与共混物组成的关系。

PAR /PET 合金成型加工性优良,可用注射、挤出、吹塑、压延等方法成型加工。可用于制造吹塑成型品,多层薄板,打印机指示器壳体,各种透镜,医疗器材,各种文具,木梳等。

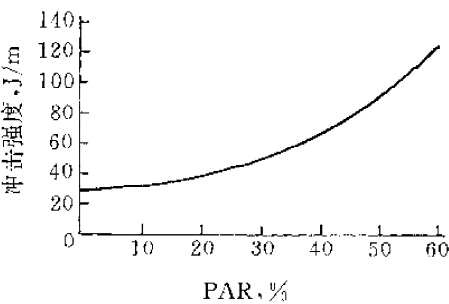


图 3-4-28 PAR/PET 合金的冲击强度与共混物组成的关系

表 3-4-23 PAR/PET 合金的性能与共混物组成的关系

项 目	PAR /PET 组成比				PET
	60 /40	20 /80	40 /60	60 /40	
熔点,℃	250	244			255
玻璃化温度 T_g ,℃	76	82	100	118	73

(续表)

项 目	PAR/PET 组成比				PET
	6/94	20/80	40/60	60/40	
热变形温度 (1.82MPa), °C	75	81	95	110	74
相对密度	1.33	1.31	1.28	1.26	1.34
拉伸强度, MPa	65.0	67.0	71.0	78.5	64.0
伸长率, %	350	280	220	110	390
弯曲强度, MPa	100	109	116	90	98
弯曲弹性模量, GPa	2.70	2.81	2.83	1.93	2.68
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	30	50	64	120	30
光线透过率 (3mm), %	90	91	91	88	90

另外,以 PAR/PET 合金为基础,通过用特殊的玻璃纤维或无机填料增强,可以制得具有高刚性、低翘曲、低各向异性和高平滑性的独特材料。这种材料已商品化,商品名称 U-Polymer UM 系列。表 3-4-24 示出了 UM 系列 PAR/PET 合金的性能。

表 3-4-24 UM 系列 PAR/PET 合金的性能

项 目	UM-8420-20	UM-8430 RG
相对密度	1.43	1.51
吸水率 (3.2mm, 24h), %	0.13	
拉伸强度, %	74.0	64.5
伸长率, %	6.5	16.0
弯曲强度, MPa	122	108
弯曲弹性模量, GPa	4.8	4.4
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	45	44
热变形温度 (1.82MPa), °C	98	100
成型收缩率, %	0.3	0.3
阻燃性 (UL94)	HB	HB

UM 系列 PAR/PET 合金成型加工容易,可以成型大型薄壁制品,和结晶性树脂不同,能够制得尺寸稳定性良好的制品。

UM 系列 PAR/PET 合金可用于制造扫描结构零件,精密反射器,数据处理装置结构零件以及多面反射镜相关零件等。

(三) PAR/PA 合金

聚酰胺 (尼龙 6、尼龙 66 等)是工程塑料中能取得物性和价格平衡的最好的塑料之一。将聚酰胺和在聚合阶段调制的聚芳酯在高温熔融状态下混合,聚酰胺的氨基端基和聚芳酯的酐端基发生反应,生成非相容系聚合物合金。从微观结构看,PAR/PA 合金是一种海岛

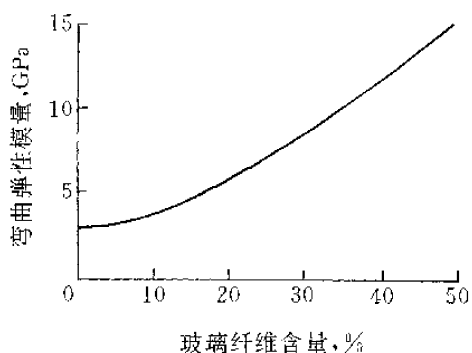


图 3-4-29 玻璃纤维对 PAR/PA 合金的增强效果

结构,PA 为海相,PAR 为岛相,具有均一形状的 PAR 微粒子,分散在 PA 中。

PAR/PA 合金兼具结晶性树脂 PA 和非结晶性树脂 PAR 的特长,不仅能提高 PAR 的熔体流动性,而且具有优良的强韧性、自润滑性、振动衰减性和耐化学药品性。

另外,用特殊玻璃纤维增强 PAR/PA 合金,其增强效果明显优于增强单独 PAR 的品种。图 3-4-29 示出了玻璃纤维对 PAR/PA 合金的增强效果。由图可知,随着玻璃纤维含量的增加,PAR/PA 合金的弯曲弹性

模量值迅速增大。

PAR/PA 合金成型性能良好,可用注射、挤出等方法成型加工。

PAR/PA 合金及其增强品种,可用于制造各种开关、大型电子显示器反射板、钟表壳体、自动开闭式车窗零件、及打印机的结构零件等。

(四) PAR/氟树脂合金

1. UF-100 聚芳酯合金

由 U-100 聚芳酯和聚四氟乙烯经熔融共混制得的塑料合金 UF-100 具有优良的耐磨性,它的极限 PV 值高达 $954\text{kPa}\cdot\text{m/s}$,比聚甲醛 ($80\text{kPa}\cdot\text{m/s}$) 和聚碳酸酯 ($460\text{kPa}\cdot\text{m/s}$) 要高得多。而且它的摩擦因数小,温度对它的影响不大,对于滑动磨耗的抵抗性优异。表 3-4-25 和表 3-4-26 分别示出了 UF-100 聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的动摩擦因数和极限 PV 值。图 3-4-30 示出了 UF-100 聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的磨损量与摩擦距离的关系。

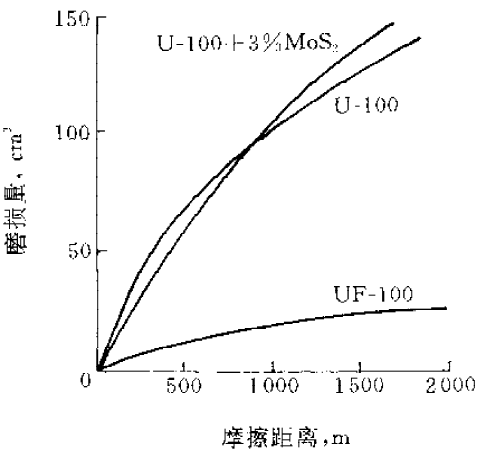


图 3-4-30 UF-100 聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的磨损量与摩擦距离的关系($P=0.8\text{MPa}$, $V=61\text{cm/s}$)

表 3-4-25 UF-100 聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的动摩擦因数

名 称	摩擦速度, cm/s	压力, kPa	动摩擦因数
U-100	61	500	0.535
U-100+3%二硫化钼	61	500	0.462
AX-1500	61	500	0.442
UF-100	61	500	0.382

〔注〕 对磨材料:S45 钢。

表 3-4-26 UF-100 聚芳酯合金和部分聚芳酯品级的极限 PV 值

名 称	速度, cm/s	极限 PV 值, $\text{kPa}\cdot\text{m/s}$	平均值, $\text{kPa}\cdot\text{m/s}$
U-100	35	478	510
	61	553	
	81	543	
	103	468	
U-100+3%二硫化钼	35	478	538
	61	553	
	81	533	
	103	381	
AX-1500	35	298	343
	61	299	
	81	392	
	103	381	
UF-100	35	1581	954
	61	898	
	81	633	
	103	702	

〔注〕 对磨材料:S45 钢。

2. L 系列聚芳酯合金

L 系列聚芳酯合金是由 U-100 聚芳酯和氟树脂经熔融共混制得的新型材料。它不仅能保持聚芳酯的耐热性、应变回复性、尺寸稳定性和耐冲击性,而且由于氟树脂的存在,使该合金具有自润滑性,明显改善了聚芳酯的摩擦磨损性能。表 3-4-27 示出了 L 系列聚芳酯合金的性能。L-1003 的动摩擦因数为 0.14~0.62,受温度的影响小,即使在高温下也很稳定。其平均临界 PV 值比聚甲醛、聚碳酸酯、聚酰胺都大得多,而且不论与对磨材料连续或断续摩擦,比磨损量都较小。

表 3-4-27 L 系列聚芳酯合金的性能

项 目	L-1003	L-4003	L-8005
相对密度	1.23	1.25	1.29
吸水率 (3.2mm, 24h), %	0.26	0.20	0.15
拉伸强度, MPa	67.6	71.5	63.7
断裂伸长率, %	50	60	85
弯曲强度, MPa	82.3	88.0	99.0
弯曲弹性模量, GPa	2.06	2.25	2.50
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	250	196	80
洛氏硬度 (R)	125	125	125
热变形温度 (1.82MPa), °C	175	132	110
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	6.1	6.2	
介电强度, kV/mm	39	35	
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	2.0×10^{16}	2.0×10^{16}	
耐电弧性, s	130	120	
成型收缩率, %	0.8	0.8	

PAR 氟树脂合金可用注射、挤出等方法成型加工,它主要用于制造滑动结构零件,如精密齿轮,CD 重放设备零件以及 CD-ROM 驱动器的结构零件等。

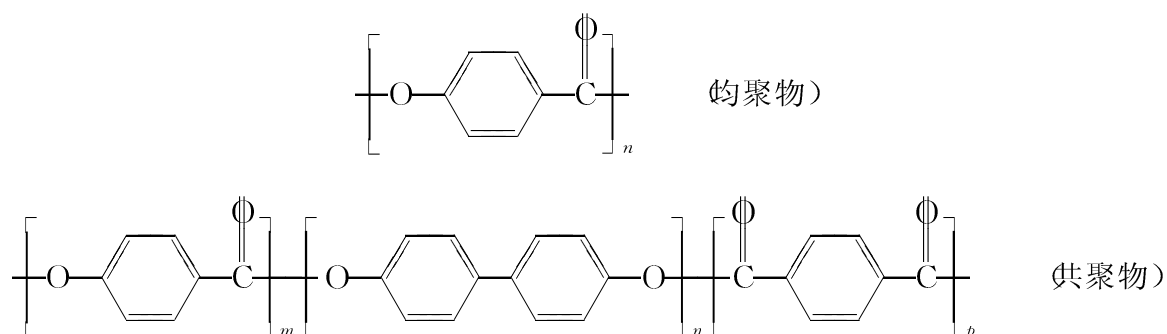
第五章 聚苯酯和改性聚苯酯

第一节 聚 苯 酯

中文名称 聚对羟基苯甲酸酯,简称聚苯酯

英文名称 p-hydroxybenzoic acid polymer

结构式



(一) 发展简史

美国 Carborundum 公司于 20 世纪 60 年代末期试制成功聚苯酯,1970 年以 Ekonol 的商品名称在市场销售。1975 年研制成功共聚型聚苯酯,并实现工业化生产,商品名称 Ekkcel。

1972 年,日本住友化学公司和美国 Carborundum 公司合作在日本进行市场开发,其后,住友化学公司在 1979 年开始出售产品。目前,住友化学公司有年产 600t Ekonol 的生产装置。

国内厦门大学、天津合成材料研究所、上海市合成树脂研究所和晨光化工研究院在 1970 年前后进行了聚苯酯的开发研究。1985 年晨光化工研究院批量生产。

由于聚苯酯具有液晶性质,国外已将其划归热致液晶聚合物类。

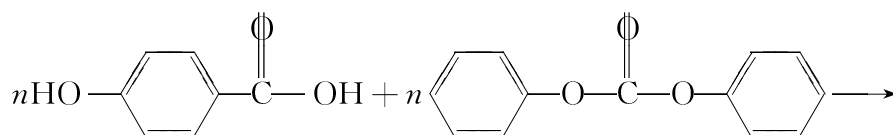
(二) 生产方法

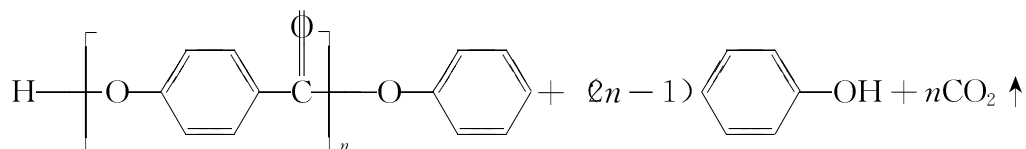
1. 均聚物

聚苯酯均聚物的生产主要采用酯交换法和苯酚转化法。

1) 酯交换法 将对羟基苯甲酸和碳酸二苯酯按等摩尔比加入到带搅拌的不锈钢反应釜中,以二苯基甲苯为溶剂,钛酸四丁酯为催化剂,在氮气保护下,先在 180℃ 进行酯交换反应,然后升温至 300~380℃ 进行缩聚反应。反应结束后降温,滤出溶剂,用丙酮洗涤沉淀物,再于 140℃,余压为 7.980kPa 的真空下干燥 2~4h,得到微黄色粉末状产品。

反应式如下:





2) 苯酚转化法 将过量的苯酚与对羟基苯甲酸置于带搅拌的耐腐蚀的反应釜中,在硫酸催化剂存在下,于 170~190℃ 先进行酯化反应,生成对羟基苯甲酸苯酯,再加入一定量的二苯基甲苯溶剂和钛酸四丁酯催化剂,于 270~360℃ 进行缩聚反应。反应结束后,同酯交换法一样进行后处理即得产品。

反应式如下:

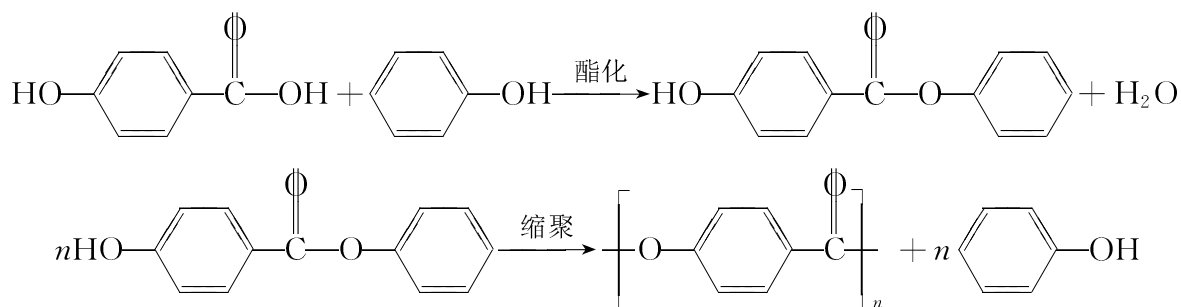


图 3-5-1 示出了苯酚转化法生产聚苯酯的工艺流程。

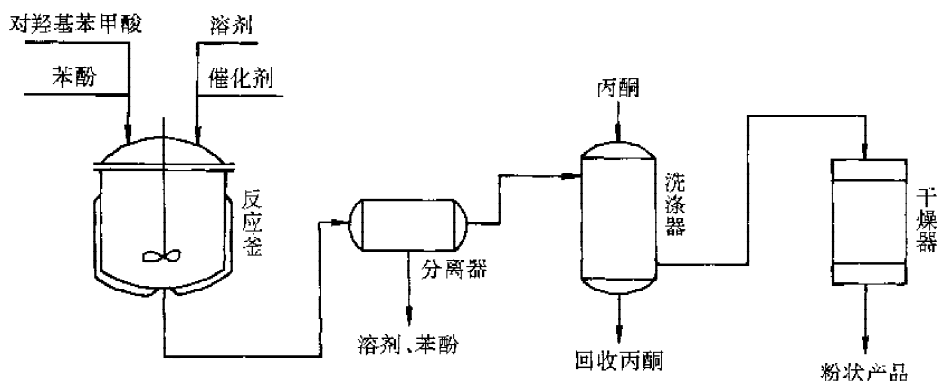


图 3-5-1 聚苯酯生产工艺流程图(苯酚转化法)

上述生产方法制得的聚苯酯均聚物为 Ekonol 101,以它为基体,经改性后可制得多种品级。例如:

- | | |
|------------|--------------|
| Ekonol 201 | 含 5% 聚全氟乙丙烯; |
| Ekonol 301 | 含 20% 聚苯硫醚; |
| Ekonol 401 | 含 10% 石墨; |
| Ekonol 501 | 含 20% 碳化硅; |
| Ekonol 701 | 含 60% 铝粉。 |

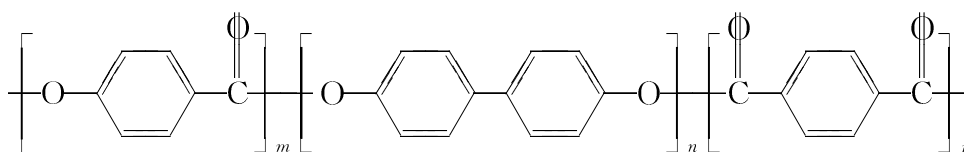
2. 共聚物

聚苯酯共聚物的生产通常采用对羟基苯甲酸、芳香族二羧酸和芳香族二元醇三元共聚的方法。

常见的聚苯酯共聚物有 Ekonol E1000 (又称 Ekkcel C1000) 系列、Ekonol E2000 (又称 Ekkcel I2000) 系列、Ekonol E5000 系列和 Ekonol E6000 系列等。

Ekonol E1000 系列为模压品级;Ekonol E2000 系列为注射品级;Ekonol E5000 系列为超耐热品级;Ekonol E6000 系列为耐热和高流动品级。

Ekonol E1000 和 E2000 的结构式如下:



(三) 性能

在聚苯酯的分子结构中,氢原子的数目比主链中的碳原子数目少,且所有原子的 π 电子都能得到共轭结构,整个分子排列在同一平面上,因此具有极好的稳定性。

聚苯酯从分子结构看是直链状的线型分子,但结晶度很高(大于 90%),使它难以熔融流动,因此具有热固性塑料的成型特性。

聚苯酯与其它工程塑料相比最大特点是具有类似金属的性能。在目前已知的全部塑料中,聚苯酯的热导率和在空气中的热稳定性最高,在高温下还呈现与金属相似的非粘性流动。

聚苯酯可在 315℃ 下长期使用,短期使用可高达 370~425℃。另外,它还具有线膨胀系数小、吸水性低、化学稳定性好、尺寸稳定性优良,以及优异的耐蠕变性、自润滑性、刚性和介电性能等特点。

1. 物理机械性能

聚苯酯的相对密度为 1.45,与聚酰亚胺相仿;吸水率为 0.02%,是聚酰亚胺的 1/10,几乎与聚四氟乙烯相同。

表 3-5-1 列举了聚苯酯部分品级的力学性能。

表 3-5-1 聚苯酯的力学性能

项 目	Ekonol 101 (均聚物)	Ekonol E1000 (共聚物,供模压)	Ekonol E2000 (共聚物,供注射)
拉伸强度,MPa	17.6	70.3	75.0
伸长率,%	0.44	7~9	6
弯曲强度,MPa			
23℃	39.4	100.0	85.0
260℃	18.3	35.2	20.0
压缩强度,MPa	110	140	56
弯曲弹性模量,GPa			
23℃	7.9	3.2	4.7
260℃	2.9	0.9	1.5
悬臂梁冲击强度(缺口),J/m	—	22	40
硬度	肖氏 D87	洛氏 R124	洛氏 R88

聚苯酯在宽广的温度范围内具有很高的刚性,它的弯曲弹性模量约是聚酰亚胺的 2 倍。

聚苯酯还具有极高的耐压缩蠕变性,容易切削加工,有很高的承受载荷的能力。

图 3-5-2~3-5-4 分别示出了聚苯酯的机械强度、刚性与温度的关系。

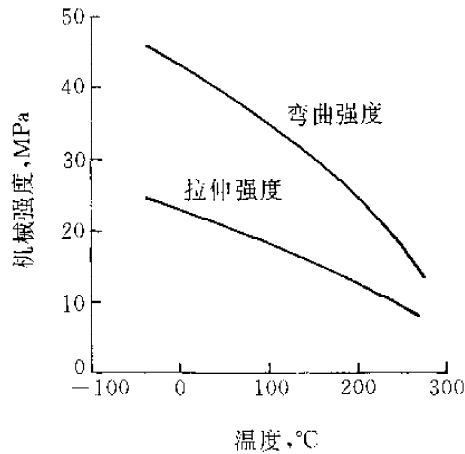


图 3-5-2 聚苯酯 Ekonol 101 机械强度与温度的关系

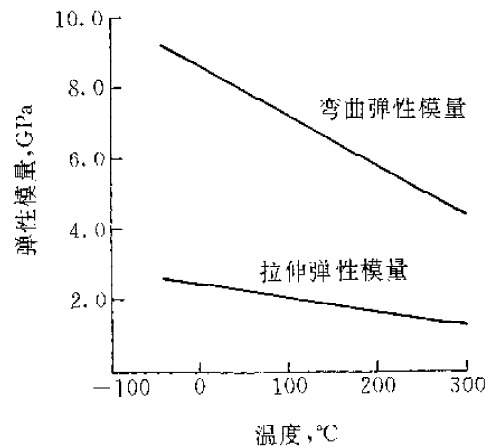


图 3-5-3 聚苯酯 Ekonol 101 弹性模量与温度的关系

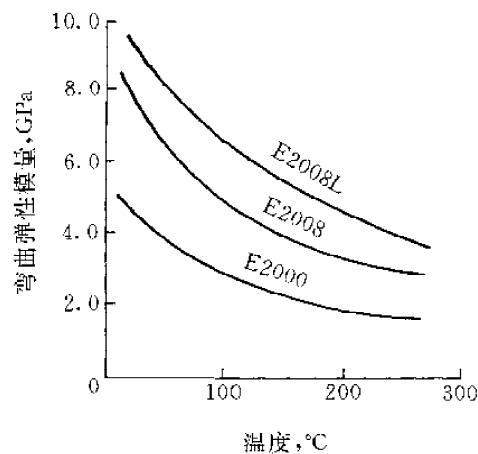


图 3-5-4 聚苯酯 Ekonol E2000 系列弯曲弹性模量与温度的关系

聚苯酯的自润滑性良好，与钢的摩擦因数为 0.3，这一数值虽然比聚四氟乙烯与钢的摩擦因数要大一些，但从极限 PV 值来看，聚苯酯却要大得多。特别是在聚苯酯中添加 20% 聚四氟乙烯后，在无油润滑时的 PV 值可高达 $2500\text{kPa} \cdot \text{m/s}$ ，这比多孔的青铜轴承在加油润滑时的 PV 值还大。

2. 热性能

聚苯酯加热到 538°C 也不熔融，因此不能像其它热塑性塑料那样进行熔融加工，而仅在 427°C 发生类似金属的非粘性流动。它在 320°C 以下观察不到因分解而引起的失重现象，直到 425°C 才开始出现较明显的失重（表 3-5-2）。

表 3-5-2 聚苯酯的热失重

温度, $^{\circ}\text{C}$	每小时热失重量, %	温度, $^{\circ}\text{C}$	每小时热失重量, %
320	0.06	425	1.40
350	0.10	450	3.00
400	0.50		

作为耐高温工程塑料，聚苯酯除了具有很高的热稳定性外，还在整个塑料中具有最大的热导率（为一般塑料的 3~5 倍），以及较低的线膨胀系数和优异的耐焊锡性能（表 3-5-3）。

表 3-5-3 聚苯酯和其它一些工程塑料的耐焊锡性

名 称	浸渍时间,s	焊锡浴温度,℃					
		250	280	300	330	360	380
Ekonol E2000	1			○	○	△	△
	3			○	○	△	×
	5			○	○	△	×
Ekonol E2008	1			○	○	○	△
	3			○	○	△	×
	5			○	○	△	×
PPS (R-4)	1		△	△	△	×	
	3		×	×	×	×	
	5		×	×	×	×	
聚砒	1	△	△				
	3	×	×				
	5	×	×				

〔注〕○:不变化;△:稍变形;×:大幅度变形。

聚苯酯的线膨胀系数与聚酰亚胺相仿,其特点是在 325℃ 以下的温度范围内,线膨胀系数几乎保持恒定不变。聚苯酯对氯化烃等焊锡液 also 具有很高的抵抗能力。

表 3-5-4 列举了聚苯酯的热性能。

表 3-5-4 聚苯酯的热性能

项 目	Ekonol 101	Ekonol E1000	Ekonol E2000
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	6.01	5.14	2.90
热导率,W / (m · °C)	0.56	0.38	0.29
长期使用温度,℃	315	260	280~300
热变形温度 (1.82MPa),℃		300	293
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0

3. 电性能

聚苯酯电绝缘性能优良,介电强度超过聚酰亚胺和氟塑料,体积电阻率可达 10¹⁶ Ω · cm。由于聚苯酯的高结晶性,使它具有较高的介电常数和较低的介质损耗角正切。其介质损耗角正切受温度和频率的影响较小,在较大的范围内具有稳定的数值,图 3-5-5 和图 3-5-6 分别示出了聚苯酯的介质损耗角正切与频率和温度的关系。表 3-5-5 列举了聚苯酯的电性能。

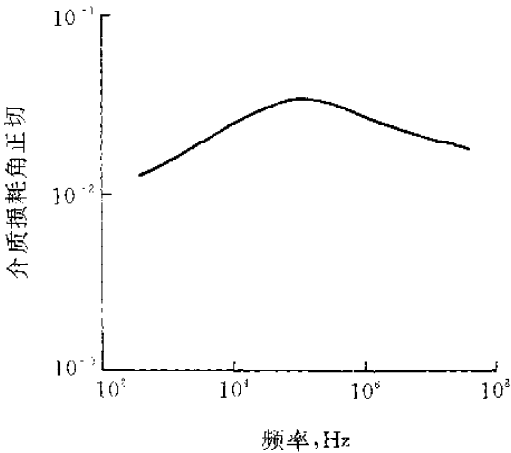


图 3-5-5 聚苯酯 Ekonol E2000 介质损耗角正切与频率的关系(20℃)

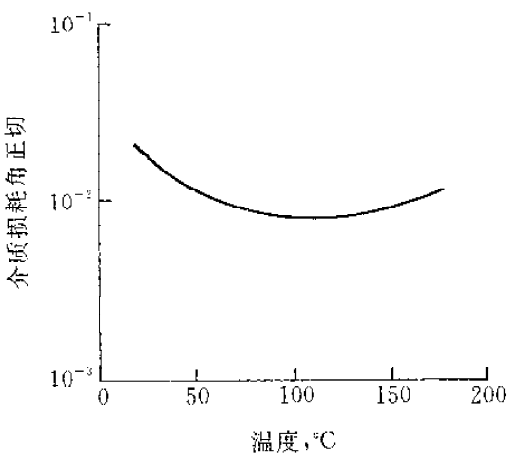


图 3-5-6 聚苯酯 Ekonol E2000 介质损耗角正切与温度的关系(10³ Hz)

表 3-5-5 聚苯酯的电性能

项 目	Ekonol 101	Ekonol E1000	Ekonol E2000
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}	10^{15}	10^{15}
介电强度, kV/mm	30	18	14
介电常数			
10^3 Hz	3.36	3.68	3.20
10^6 Hz	3.28	3.44	2.90
介质损耗角正切			
10^3 Hz	0.006 2	0.008 5	0.010
10^6 Hz	0.002 5	0.015 1	0.025
耐电弧性, s		127	124

4. 耐化学药品性

聚苯酯对于所有的脂肪族和芳香族溶剂及油类均有优良的抵抗能力,但会被浓硫酸和氢氧化钠等浓碱液所侵蚀。表 3-5-6 列举了聚苯酯 Ekonol 101 的耐化学药品性。

表 3-5-6 聚苯酯 Ekonol 101 的耐化学药品性

名 称	重量变化率, %	
	室 温	70°C
甲 苯	0.89	
氯 苯	1.19	1.23
四氯化碳	1.58	
吡 啶		0.45
二 苯 醚	1.18	1.88
丙 酮	0.41	
醋酸丁酯		0.84
醋 酸	1.21	1.32
甲基磺酸		分解
二硫化碳	0.87	
苯 酚		1.56
98%硫酸	分解	分解
36%盐酸	0.64	
硝 酸	0.87	0.85
30%铬酸	0.86	分解
50%氢氧化钠	-44.7	分解
25%氨水	分解	
47%氢氟酸	1.37	
橄 榄 油	0.65	

5. 其它性能

聚苯酯的耐辐射性也十分优良, Ekonol 101 经 10^6 Gy 钴 60 射线辐照后, 其机械强度仍能保持 100%。

聚苯酯的耐候性良好, Ekonol 101 在人工加速老化机上经 1 000h 试验, 强度基本保持不变。

(四) 规格

表 3-5-7 为晨光化工研究院聚苯酯企业标准。

表 3-5-7 晨光化工研究院聚苯酯企业标准

项 目	模压共混品级	等离子喷涂品级
外观	淡黄色至土黄色粉末	
粒度,目	≤ 80	≤ 70
数均分子量	$\geq 9\,000$	$\geq 6\,500$
热失重 (400℃, 1h), %		
转动下测定	3.5	5.0
不转动测定	2.0	3.0

(五) 成型加工

聚苯酯的成型加工性较差。Ekonol 101 及 1000 系列属于非熔融流体,一般只能用类似金属或热固性塑料的成型加工方法(如压制成型法、等离子喷涂法和分散体涂覆法等)进行成型。Ekonol 2000 系列在较高的温度下尚能有一定的熔融流动性,可采用注射成型,但需对工艺条件严格加以控制。

1. 压制成型

聚苯酯的压制成型有烧结法和热压法两种。

1) 烧结法 聚苯酯烧结法压制成型大体上与聚四氟乙烯的工艺条件相仿,通常在 150MPa 压力下压制几分钟,然后进行加热烧结。升温速度控制在 100℃/h 左右,在 340~380℃ 内烧结 4~10h,然后再以 20~50℃/h 的降温速度冷却至 150℃ 以下,即可得成品。表 3-5-8 列举了 Ekono1 均聚物压制成型的工艺条件。

表 3-5-8 聚苯酯 Ekono1 均聚物烧结法压制成型的工艺条件

项 目	Ekono1 101 (未改性)	Ekono1 401 (含 10%石墨)	Ekono1 501 (含 20%碳化硅)	Ekono1 701 (含 60%铝粉)
成型温度,℃	345	340	340	370
压制压力,MPa	140	140	140	140
压缩比	3	3	3	3
密度, g/cm ³	1.44	1.46	1.53	2.01

2) 热压法 热压法又可分为无压冷却法和加压冷却法两种。前者主要适用于生产大批量和短周期的小型制品;后者主要适用于成型厚壁、大型及尺寸精度要求较高的制品。表 3-5-9 示出了热压法成型的工艺条件。

表 3-5-9 聚苯酯热压法压制成型工艺条件

项 目	无压冷却法	加压冷却法
预热温度,℃	370	370
预热时间,min	10	10
模具温度,℃	320	320
模压压力,MPa	200	200
加压速度,MPa/min	5.0	5.0
保压时间,min	2	2
冷却方式	从模具中取出,在保温容器中缓慢冷却,冷却速度 5℃/min	在 50MPa 压力下冷却,冷却速度 15℃/min,冷却至 150℃ 以下取出
密度, g/cm ³	1.45	1.46
成型收缩率 (加压垂直方向),%	0.97	0.50

2. 等离子喷涂成型

聚苯酯的等离子喷涂成型与其它塑料基本相似。它是使氦气或氩气经过一个电弧区,形成氦或氩的等离子,然后把粉粒物料引入等离子区,因等离子体的热能和压力作用,在基材上形成坚实致密的涂层。

等离子喷涂成型不需要使用有机溶剂和水溶液,被喷涂成型的涂层也无须再经过烧结。表 3-5-10 示出了聚苯酯等离子喷涂涂层的性能。

表 3-5-10 聚苯酯等离子喷涂涂层的性能

项 目	Ekonol 101	Ekonol 701
涂层密度, g/cm^3	1.2	1.7
涂层重量 (厚度 0.25mm), kg/m^2	0.30	0.43
洛氏硬度 (R)	37	60
铅笔硬度	B	> 8H
密着强度, MPa	10	14
比磨损量, mm^2/kg		
2.1kg, 100m/min	1.2×10^{-7}	5.3×10^{-7}
2.1kg, 250m/min		5.5×10^{-7}
摩擦因数	0.34~0.40	0.28~0.35

喷涂厚度通常为 0.2~0.3mm。为使涂层表面平滑无针孔,一般还需进行研磨加工。

3. 涂覆成型

聚苯酯可采用与聚四氟相同的方法进行分散体涂覆成型,耐摩擦磨损性能比聚四氟乙烯更为优异,而且每次涂层厚度更厚,因此成型周期较短,成本也较低。

聚苯酯的分散体是由聚苯酯分散在聚四氟乙烯悬浮液中组成的。成型时,先经基材脱脂、烘烤和喷砂等表面处理,再涂布一层有机氟底剂,经干燥烧结后,便可进行聚苯酯分散体的涂覆成型,一次可得到厚度为 30~40 μm 的涂层。干燥条件为 90~100 $^{\circ}\text{C}$, 30min; 烧结条件为 380 $^{\circ}\text{C}$, 15min。如需进行多次涂覆,则每次的烧结时间应作适当延长。烧结后应急剧冷却以降低涂层的结晶度,提高坚韧性和密着性。另外,为了使涂层光滑平整,可用砂纸或抛光轮进行研磨。

表 3-5-11 示出了聚苯酯分散体涂覆层的性能。

表 3-5-11 聚苯酯分散体涂覆层的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
磨损系数, $\text{mm}/(\text{km} \cdot \text{Pa})$	$4.5 \sim 3.0 \times 10^{-10}$	1.05kg, 250m/s, 250 $^{\circ}\text{C}$	37.3
极限 PV 值, $\text{kPa} \cdot \text{m/s}$	1 670~2 000	锥形磨损指数, $\text{mg}/10^3$ 次	30~40
比磨损量, $\times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kg}$		铅笔硬度	B~HB
1.05kg, 100m/s, 室温	6.9	密着强度, MPa	> 5
1.05kg, 100m/s, 150 $^{\circ}\text{C}$	10.7	长期使用温度, $^{\circ}\text{C}$	260
1.05kg, 100m/s, 250 $^{\circ}\text{C}$	14.1	短期使用温度, $^{\circ}\text{C}$	310
1.05kg, 250m/s, 室温	9.8	一次涂覆厚度, μm	35~40
1.05kg, 250m/s, 150 $^{\circ}\text{C}$	28.7		

4. 注射成型

聚苯酯 Ekonol E2000 系列虽然熔点和结晶度较高,但给其适当的较高成型温度 (370~390℃),仍能显示出和 PBT 及 PPS 相似的流动性,因此,它可用注射成型的方法制得各种制品,是目前能够通过注射成型获得最高耐热性制品的工程塑料。

表 3-5-12 示出了聚苯酯 Ekonol E2000 的注射成型工艺条件。由表可知,Ekonol E2000 的注射压力通常控制在 100~130MPa 的范围内,但在成型厚度为 0.5mm 以下的制品时,注射压力应提高至 130~150MPa。

表 3-5-12 聚苯酯 Ekonol E2000 的注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		螺杆背压,MPa	5
后部	370~390	保压压力,MPa	20~40
前部	370~390	注射速度	中速~高速
喷嘴	360~380	螺杆转速,r/min	50~60
模具温度,℃	100~160	成型周期,s	15~35
注射压力,MPa	100~130		

聚苯酯 Ekonol E2000 的吸水率很小,约为 0.02%,物料通常在 120~150℃干燥 3h,即可达到预干燥的目的。

聚苯酯 Ekonol E2000 的平均成型收缩率为 0.8%,但其各向异性较大。注射制品的熔接部位强度较低,设计模具时应充分考虑这些因素并采取相应的弥补措施。

(六) 主要生产厂家及商品名称

1. 晨光化工研究院

商品名称 CGZ-351

2. Carborundum Co. (美国)

商品名称 Ekonol, Ekkcel

3. 住友化学工业株式会社(日本)

商品名称 Ekonol

4. エコノール株式会社(日本)

商品名称 エコノール

第二节 改性聚苯酯

一、玻璃纤维增强聚苯酯

玻璃纤维增强聚苯酯目前主要是以 Ekonol E2000 系列为基体,有加入 40%短纤维的 Ekonol E2008 和加入 40%长纤维的 Ekonol E2008L 等品级。

(一) 性能

表 3-5-13 示出了玻璃纤维增强聚苯酯的性能。

表 3-5-13 玻璃纤维增强聚苯酯的性能

项 目	Ekonal E2008	Ekonal E2008L
密度,g /cm ³	1.69	1.69
成型收缩率,%	0.6	0.5
吸水率 (23℃, 24h), %	0.02	0.02
拉伸强度,MPa		
23℃	75	120
260℃	20	25
拉伸弹性模量,GPa	4.5	6.8
伸长率,%	5.0	5.0
弯曲强度,MPa		
23℃	100	130
260℃	20	25
弯曲弹性模量,GPa		
23℃	8.3	9.5
260℃	2.8	4.2
悬臂梁冲击强度,J /m		
缺口	50	70
无缺口	200	200
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	2.0	1.5
热导率,W / (m · °C)	0.33	0.33
介电常数 (10 ⁶ Hz)	4.3	4.3
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	0.018	0.018
体积电阻率,Ω · cm	10 ¹⁵	10 ¹⁵
介电强度,kV /mm	17	17
耐电弧性,s	136	136

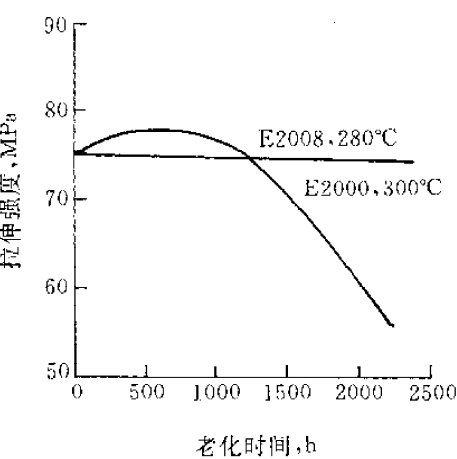


图 3-5-7 聚苯酯的耐热老化曲线

玻璃纤维增强聚苯酯具有优异的耐热性,Ekonal E2008 的热变形温度高达 300℃ 以上。图 3-5-7 示出了玻纤增强聚苯酯的耐热老化曲线。由图可知,玻纤增强聚苯酯在 280℃ 高温下经过 2 000 多小时热老化,强度几乎没有下降。

玻璃纤维增强聚苯酯不添加阻燃剂,也具有良好的阻燃性。厚度为 0.8mm 的聚苯酯,燃烧性属 UL94 V-0 级。

玻璃纤维增强聚苯酯的耐化学药品性比未增强的要优良得多,即使是在高温下,有机溶剂和油类也不能使聚苯酯发生溶胀或溶解。

另外,通过玻璃纤维增强,聚苯酯的强度和刚性得到进一步提高,电性能也更加稳定,温度和频率对电性能的影响比未改性聚苯酯更小。在 10⁷Gy 射线辐照下,玻璃纤维增强聚苯酯的拉伸强度和伸长率几乎不发生变化。

(二) 成型加工

玻璃纤维增强聚苯酯 Ekonal E2008 和 E2008L 可用注射法成型加工,但成型温度要比 Ekonal E2000 略高。

图 3-5-8 示出了聚苯酯 Ekonol E2008L 流动距离与料筒温度的关系。图 3-5-9 示出了聚苯酯 E2000 系列的拉伸强度和成型收缩率与成型温度之间的关系。从图 3-5-8、3-5-9 可见,成型温度愈高,聚苯酯熔体的流动性愈好,制品的拉伸强度愈高,成型收缩率愈小。因此,在不导致物料受热分解的前提下应尽量提高成型温度,聚苯酯 Ekonol E2008L 的成型温度一般控制在 370~395℃ 的范围内。

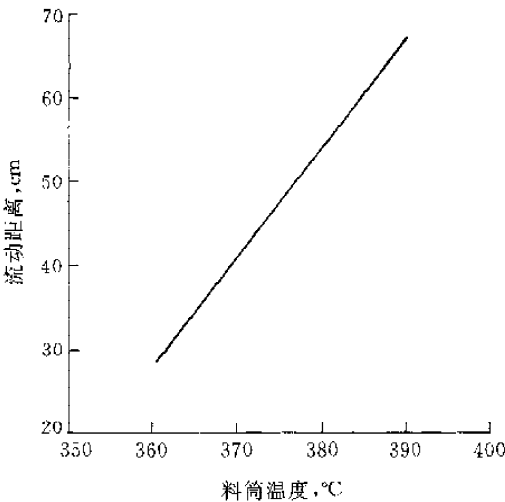


图 3-5-8 聚苯酯 Ekonol E2008L 流动距离与料筒温度的关系(注射压力 130MPa,模具温度 120℃)

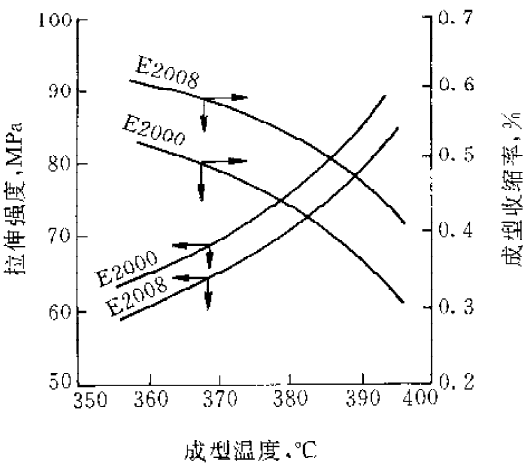


图 3-5-9 聚苯酯 Ekonol E2000 系列拉伸强度和成型收缩率与成型温度的关系

表 3-5-14 示出了聚苯酯 Ekonol E2008L 的注射成型工艺条件。

表 3-5-14 玻璃纤维增强聚苯酯 Ekonol E2008L 注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		螺杆背压,MPa	5
后部	370~395	保压压力,MPa	20~40
前部	370~395	注射速度	中速~高速
喷嘴	360~385	螺杆转速,r/min	50~60
模具温度,℃	100~160	成型周期,s	15~35
注射压力,MPa	120~150		

二、高润滑聚苯酯

Ekonol S 系列为高润滑聚苯酯,是由聚苯酯和 PTFE、石墨或耐热的热塑性塑料等组成的共混物。根据共混物组成的不同,高润滑聚苯酯可分为 A、B、C 3 个类型。

(一) A 型高润滑聚苯酯

A 型高润滑聚苯酯主要有 Ekonol S200、S300、S230 和 S330 等品级,其中 S200 和 S300 是以 PTFE 为基体,添加 Ekonol E101 而组成的聚合物合金;S230 和 S330 则是以 PTFE 为基体,添加 Ekonol E101 和石墨而制得的复合材料。它们不仅具有优异的自润滑性,而且在与软质金属摩擦时,不会损伤它们的表面。

表 3-5-15 列举了 A 型高润滑聚苯酯的性能。

表 3-5-15 A 型高润滑聚苯酯的性能

项 目	S200	S300	S230	S330
相对密度	1.95	1.84	1.92	1.90
拉伸强度,MPa	17.0	10.8	13.7	10.2
伸长率,%	290	230	250	190
邵氏硬度	62	64	67	68
压缩强度,MPa				
1%变形	8.6	9.2	8.3	8.4
10%变形	17.8	22.1	17.4	17.6
25%变形	31.6	32.3	29.4	29.9
压缩弹性模量,GPa	0.09	0.10	0.08	0.10
压缩蠕变,%				
23℃, 14MPa, 24h	4.2	2.1	3.0	2.6
100℃, 7MPa, 24h	1.7	0.5	2.1	1.3
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	15.8	12.9	12.4	
热导率, $\text{W} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	0.26	0.34		

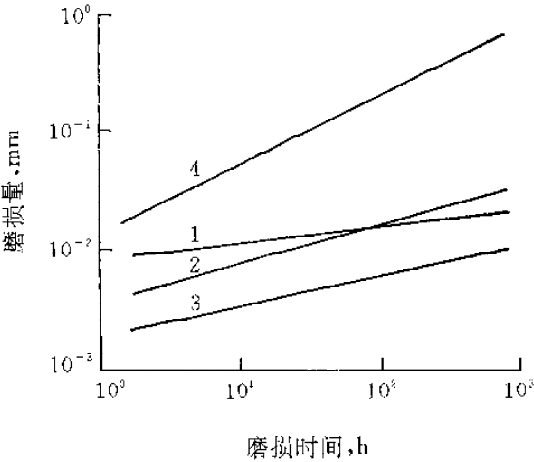


图 3-5-10 聚苯酯 Ekonol S300 的磨损性(试验条件:
 $P = 0.6\text{MPa}$, $V = 40\text{m/min}$)

1—S300,对磨材料铝; 2—S300,对磨材料不锈钢 SK-5;
3—S300,对磨材料不锈钢 SUS304; 4—PTFE,对磨材料铝

S300 的磨损量却仅有 $10\sim 30\mu\text{m}$,比 PTFE 要优越得多。

(二) B 型高润滑聚苯酯

B 型高润滑聚苯酯是以 Ekonol E1000 为基体,添加 PTFE 或石墨制得。主要品级有 Ekonol S1140、S1330 和 S1360 等,其中 S1140 是以 Ekonol E1000 为基体,添加 PTFE 而制得的聚合物合金;而 S1330 和 S1360 则是以 Ekonol E1000 为基体,添加石墨而制得的复合材料。S1140 蠕变性能优异,并具有良好的摩擦磨损性能;S1330 和 S1360 的极限 pv 值高,具有优异的润滑性能。表 3-5-16 示出了 B 型高润滑聚苯酯的性能。

A 型高润滑聚苯酯与 PTFE 相比,在摩擦磨损性能方面也具有明显的优点。PTFE 是所有高分子材料中摩擦因数最小的一种,但由于其极限 PV 值低,较易产生磨损,虽然通过玻璃纤维或碳纤维增强,耐磨性能得到一定的提高,但摩擦因数不稳定性也随之增加,而且对磨材料也容易发生损伤。而 A 型高润滑聚苯酯的磨损量,仅是 PTFE 的 $1/500$,并且不会损伤对磨材料,摩擦因数也能达到与 PTFE 相接近的水平。图 3-5-10 示出了 Ekonol S300 的磨损性,并与 PTFE 进行了比较。由图可知,虽然两者在初期磨损值上的差异不是很大,但经过 1 000h 后,

表 3-5-16 B 型高润滑聚苯酯的性能

项 目	Ekonal S1140	Ekonal S1360
相对密度	1.42	1.53
弯曲强度,MPa	32.3	59.8
弯曲弹性模量,GPa	0.17	0.48
弯曲应变,%	2.6	1.5
压缩强度 (10%变形),MPa	64.1	112.4
压缩弹性模量,GPa	0.11	0.20
洛氏硬度 (R)	107	115
热变形温度 (1.82MPa),℃		>300
连续使用温度,℃	260	260
线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	5.8	4.3

图 3-5-11、3-5-12 分别示出了 Ekonal S1360 的磨损系数和摩擦因数与 pv 值的关系,并与含石墨的聚酰亚胺进行了对比。由图可知,添加石墨的 Ekonal S1360 在高极限 pv 值时,磨损系数和摩擦因数均很小,明显优于含石墨的聚酰亚胺。

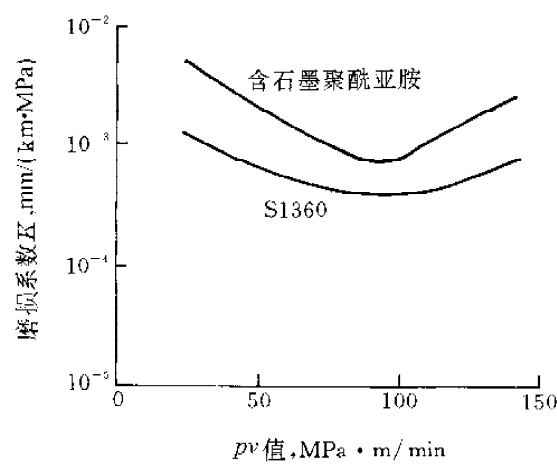


图 3-5-11 聚苯酯 Ekonal S1360 的磨损系数与 PV 值的关系

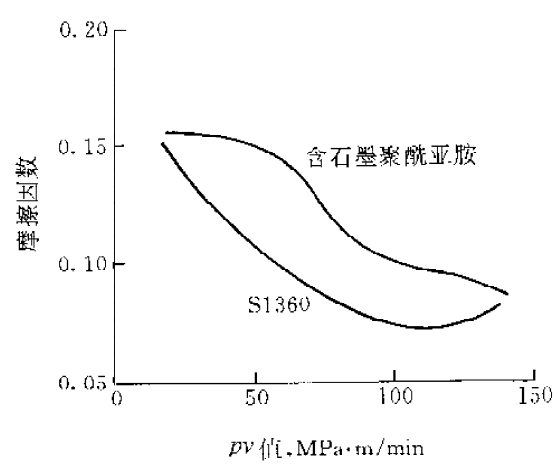


图 3-5-12 聚苯酯 Ekonal S1360 的摩擦因数与 PV 值的关系

(三) C 型高润滑聚苯酯

C 型高润滑聚苯酯是由 Ekonal E101 与其它耐热的热塑性塑料组成的聚合物合金,有 Ekonal S3010 等品级。它是一种不加其它无机填料改性的高润滑材料,其特点是,在低速领域具有非常高的极限 PV 值。表 3-5-17 示出了 C 型高润滑聚苯酯 Ekonal S3010 的性能。

表 3-5-17 C 型高润滑聚苯酯 Ekonal S3010 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.48	180℃	0.20
成型收缩率,%	0.84	压缩强度,MPa	88.2
吸水率 (23℃, 24h),%	0.34	压缩弹性模量,GPa	0.18
拉伸强度,MPa		悬臂梁冲击强度,J/m	
23℃	37.3	缺口	28
100℃	26.9	无缺口	151
180℃	19.1	洛氏硬度 (R)	115
断裂伸长率,%	6.0	压缩蠕变,%	
拉伸弹性模量,GPa	0.22	23℃, 14MPa, 24h	<0.25
弯曲强度,MPa	61.2	100℃, 14MPa, 24h	<0.25
弯曲弹性模量,GPa		热变形温度 (1.82MPa),℃	198
23℃	0.25	维卡软化点 (1kg),℃	219
100℃	0.22	线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	6.0

另外,C型高润滑聚苯酯与用碳纤维和 PTFE 改性的 PPS 相比,虽然 PV 值相同,但进一步弥补了后者容易使对磨材料发生损伤的缺点,显示了更为优异的摩擦磨损特性。表 3-5-18 示出了两者摩擦磨损性能的比较。

表 3-5-18 Ekonol S3010 与未改性 PPS 摩擦磨损性能的比较

名 称	测 定 条 件			磨损系数, mm / (km · MPa)	摩擦因数	对磨材料磨损量, mg
	压力,MPa	速度,m /min	对磨材料			
S3010	0.4	100	SKH2	12.1×10^{-4}	0.16	1.5
	0.6	40	SUS304	0.53×10^{-4}	0.14	<0.1
碳纤维和 PTFE 改性的 PPS	0.4	100	SKH2	28.5×10^{-4}	0.33	4.5
	0.6	40	SUS304	19.6×10^{-4}	0.40	9.0

[注] 试验机:推力型磨损试验机;其它条件:室温,测定时间 96h。

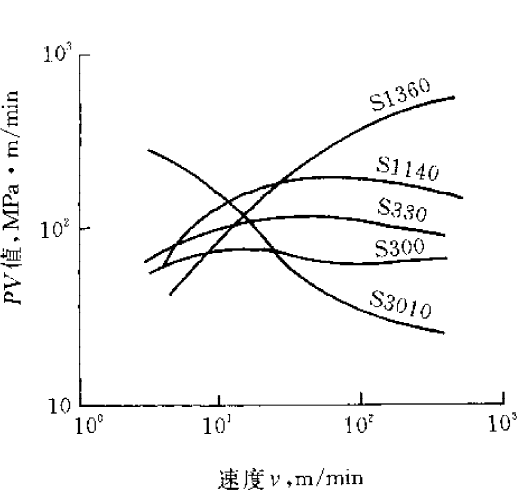


图 3-5-13 聚苯酯 Ekonol S 系列的极限 PV 值与速度的关系

图 3-5-13 示出了聚苯酯 Ekonol S 系列的极限 PV 值与速度的关系。从图中可知,C 型高润滑聚苯酯 Ekonol S3010 在低速下具有相当高的极限 PV 值,而 B 型高润滑聚苯酯 Ekonol S1360 则在高速下具有很高的极限 PV 值。

A 型和 B 型高润滑聚苯酯主要采用烧结、热压等压制方法进行成型;C 型高润滑聚苯酯可采用注射、挤出等通用热塑性塑料的方法成型。

A 型高润滑聚苯酯主要用于中速~高速、中载荷的机械设备的润滑部位;B 型高润滑聚苯酯主要用于高速、高载荷的机械设备的润滑部位;C 型高润滑聚苯酯主要用于低速~中速、高载荷的机械设备的润滑部位。

三、聚苯酯/PPS 合金

由聚苯酯 Ekonol 101 与 20%PPS 共混而制得的聚苯酯合金,商品名称为 Ekonol 301。其特点是耐热性优异;阻燃性好;高温下弯曲强度和冲击强度高;耐有机溶剂性极好;耐磨性优良。表 3-5-19 示出了聚苯酯 PPS 合金 Ekonol 301 的性能。

表 3-5-19 聚苯酯/PPS 合金 Ekonol 301 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
密度,g /cm ³	1.44~1.46	体积电阻率,Ω · cm	>10 ¹⁵
拉伸强度,MPa	19.0	介电强度,kV /mm	27~28
弯曲强度,MPa	60.6	介电常数 (10 ³ Hz)	3.30
弯曲弹性模量,GPa	8.1	介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	2.5 × 10 ⁻³
压缩强度,MPa	116	热导率,W / (m · °C)	0.62
邵氏硬度	D92	线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /°C	9.68
摩擦因数	0.34	连续使用温度,°C	316
磨损性,cm /100h (P = 0.09MPa, V = 233m /min)	3.3 × 10 ⁻³	阻燃性 (UL94)	V-0
		吸水性 (23°C, 24h),%	<0.02

Ekonol 301 的成型加工方法与 Ekonol 101 相似,一般采用烧结、模压、等离子喷涂和分散体涂覆等方法成型。表 3-5-20 示出了 Ekonol 301 的烧结成型工艺条件。

表 3-5-20 聚苯酯 Ekonol 301 烧结成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
成型温度,℃	315	密度,g /cm ³	1.46
成型压力,MPa	140	比容积,cm ³ /g	0.685
压缩比	3		

四、聚苯酯/聚全氟乙丙烯合金

由聚苯酯 Ekonol 101 与 5% 聚全氟乙丙烯共混而制得的聚苯酯合金,商品名称为 Ekonol 201。其特点是耐热性优异;阻燃性好;耐磨性及润滑性优良;冲击强度高;耐有机溶剂性极好等。表 3-5-21 示出了聚苯酯 Ekonol 201 的性能。

表 3-5-21 聚苯酯/聚全氟乙丙烯合金 Ekonol 201 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
密度,g /cm ³	1.45	体积电阻率,Ω·cm	>10 ¹⁶
拉伸强度,MPa	13.0	介电强度,kV /mm	27
弯曲强度,MPa	31.6	介电常数 (10 ³ Hz)	3.16
弯曲弹性模量,GPa	6.1	介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	5.1×10 ⁻³
压缩强度,MPa	68.1	热导率,W / (m·℃)	0.56
邵氏硬度 (D)	83	线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	10.6
摩擦因数	0.34	连续使用温度,℃	316
磨损性,cm /100h (P = 0.09MPa, V = 233m /min)	2.0×10 ⁻³	阻燃性 (UL94)	V-0
		吸水性 (23℃, 24h),%	<0.02

Ekonol 201 的成型加工方法与 Ekonol 101 相似,可采用烧结、模压、等离子喷涂和分散体涂覆等方法成型。表 3-5-22 示出了 Ekonol 201 烧结成型工艺条件。

表 3-5-22 聚苯酯 Ekonol 201 烧结成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
成型温度,℃	345	压缩比	3
成型压力,MPa	140	密度,g /cm ³	1.45

第三节 应 用 领 域

聚苯酯的耐热性和热稳定性优异,导热性高,高温下的耐蠕变性、介电性优良;高润滑改性聚苯酯还具有优良的耐磨和润滑性能,因此在电子电器和机械等领域获得了广泛的应用。

一、电 子 电 器

在电子电器领域主要采用聚苯酯 Ekonol E2000 系列和 C 型高润滑聚苯酯,这是因为

它们的成型加工性好,可采用注射法成型加工,耐热性和介电性能优良,尺寸稳定性良好,有利于精密电气零件的大批量生产。这些精密电气零件有:各种接插件、继电器箱和底座,各种开关、线圈骨架、连接器、线圈绕线管、温度、气体、压力等的传感器,发光二极管反射罩、印刷线路板、电子封装零件、绝缘环,电子计算机零件,微型电极的转换开关,大型电子显示器壳体等。

聚苯酯在电子电器的应用实例如下:

1) 老化试验用插座 适用于 IC (集成电路) 制造工程。一般采用玻璃纤维增强聚苯酯 Ekonol E2008L 制造,因为它具有优异的耐热性和电性能,可经受 250℃ 高温下的老化试验,因而可靠性试验的时间可大幅缩短。目前除了使用 Ekonol E2008 和 2008L 外,尚未找到更合适的材料。

2) 继电器箱和底座 用聚苯酯制造的继电器箱和底座等零部件,主要用于对耐电弧性要求特别高的场合。以 Ekonol E2008 或 2008L 为原料,经注射成型制得的继电器零部件,耐电弧性可高达 136s。制得的成型品还具有体积小、质量轻、可靠性高等特点。

3) 线圈绕线管 线圈绕线管一般对耐热性的要求不是很高,但在有些场合,需将绕线管焊接在接线柱上,这时薄壁部位短时间需耐 300℃ 以上的高温,并要求具有良好的耐焊锡性。以前多采用热固性塑料,但存在着成型周期长,制品表面容易产生毛刺等问题,现采用 Ekonol E2008L 替代,因它具有优良的耐热性和良好的成型加工性,使这些问题得到了圆满解决。

4) 绝缘环 过去对用于高温部位的电子管绝缘环,为降低使用温度,控制发热量,往往需采用冷却装置。这样的绝缘环不仅体积大,成本高,而且结构繁复,不易施工。现用聚苯酯制造绝缘环,既解决了耐热性问题,而且可以革除冷却装置,收到了明显的经济效益。

5) 电子计算机零件 利用高润滑聚苯酯 Ekonol S 系列优异的摩擦磨损特性,可制成用于电子计算机滑动部位的零件,能够消除这些零件因摩擦所产生的静电,延长使用寿命。而且高润滑聚苯酯的二次加工性能好,可以用与加工金属材料相同的方法,制造各种形状复杂、加工精度要求很高的零件。

图 3-5-14 示出了用聚苯酯 Ekonol E 系列制造的部分电子电器零件。

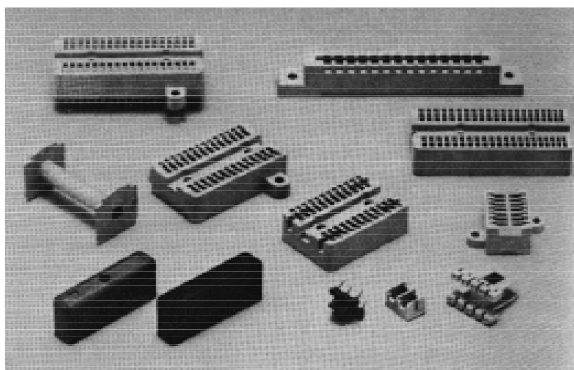


图 3-5-14 聚苯酯 Ekonol E 系列制造电子电器零件

二、机 械

聚苯酯在机械设备和办公机械等领域主要用于制造轴承、滑块、活塞环、轧辊、耐热夹具、密封填料、止推环、打字机零件、阅读机零件、扬声器零件,以及复印机的隔热衬套和分离爪等。

1) 轴承、滑块 用高润滑聚苯酯 Ekonol S 系列制造的轴承和滑块,具有优异的耐热性和摩擦磨损特性,广泛用于打字机、复印机、计算机、录音机、录像机,以及食品加工、包装、纺

织、工程机械等要求轻量、高速、小型、无污染、无噪声、高润滑的机械设备上。

2) 活塞环 用高润滑聚苯酯 Ekonol S 系列制造的活塞环,在实际使用中可实现无油润滑,广泛用于空气、氮气、氩气或氟利昂气体的压缩机上。

3) 密封填料 采用等离子喷涂法,以 Ekonol 101 或 701 为原料制得的密封填料,可用作涡轮增压机的密封。它具有优良的密封性,足够的硬度和强度,而且不会损伤对磨材料。

4) 止推环 以 Ekonol E1000 系列或 Ekonol S 系列 (A 型和 B 型)为原料,通过压制成型并经二次加工制得的聚苯酯止推环,可用于一些需在高温、高速滑动条件下工作的部位。

5) 复印机的隔热衬套和分离爪 聚苯酯具有优异的耐热性、高刚性和良好的尺寸稳定性,是制造复印机的隔热衬套和分离爪的理想材料。

图 3-5-15 示出了用聚苯酯 Ekonol S 系列制造的部分机械设备上使用的零件。

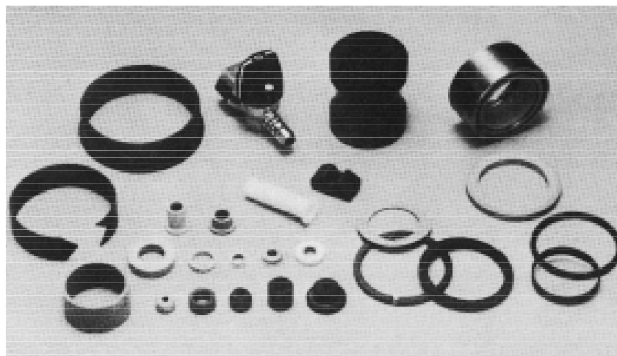


图 3-5-15 聚苯酯 Ekonol S 系列制造的机械零件

三、其 它

(一) 汽车和宇航

在汽车领域,聚苯酯用于制造燃料泵零件、叶轮、点火器零件及变速器零件等。

在航空和宇宙领域,聚苯酯用于制造喷气发动机的轴承保持器,飞机燃料零件以及高空密封材料等。国内晨光化工研究院将制得的聚苯酯与铝粉混合物喷涂到飞机发动机的耐磨密封零件上,制得了均匀持久的涂层。

(二) 高频电子食品加热炉用烤盘(图 3-5-16)

高频电子食品加热炉用烤盘既需要在冷冻条件下用于保存食物,又要能在加热炉中于高温下用于烹调食物,要求能耐 $-40\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的温度。陶瓷、玻璃和聚苯酯塑料均能满足这一要求。



图 3-5-16 聚苯酯制造的高频电子食品加热炉用烤盘

日本住友化学工业公司开发的 Ekonol E6210-W10 聚苯酯可用于制造这种烤盘。它与陶瓷和玻璃相比,具有能经受热冲击、重量轻以及可注射成型等优点。

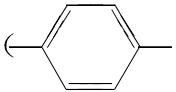
另外,在化工领域,利用聚苯酯优良的耐化学药品性、刚性、强度和尺寸稳定性,可用于制造填充塔填料、泵零件和计量仪表零件等。

利用聚苯酯优良的耐辐射性,还可用于制造原子能工业中使用的阀座等零部件。

第六章 聚芳醚酮

第一节 概 述

一、主要品种

聚芳醚酮 (PAEK), 是一类亚苯基环 () 通过醚键 (—O—) 和羰基 ()

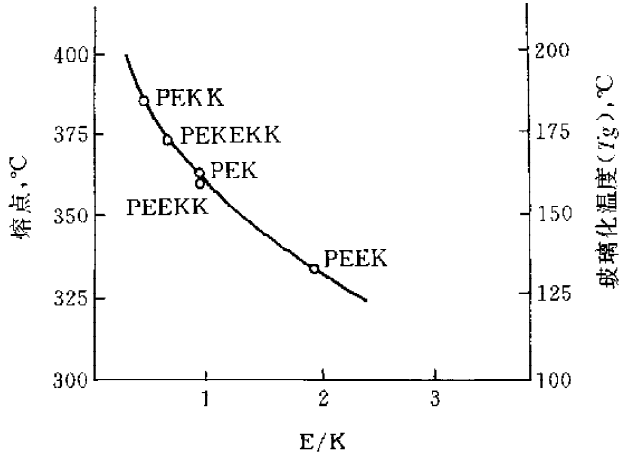
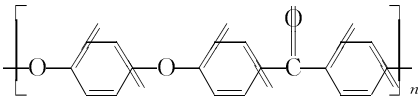
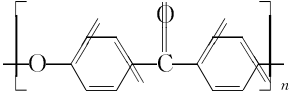
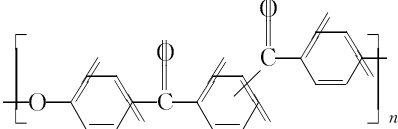
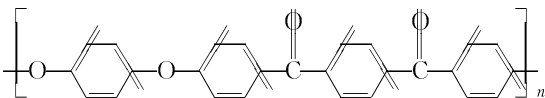
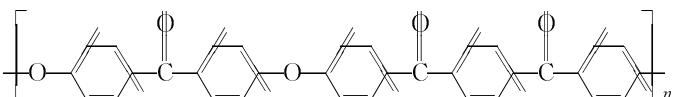


图 3-6-1 聚芳醚酮的熔点和玻璃化温度与 E/K 的关系

连接而成的聚合物。按分子链中醚键、酮基与苯环连接次序和比例的不同,可形成许多不同的聚合物。目前主要有聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮 (PEK)、聚醚酮酮 (PEKK)、聚醚醚酮酮 (PEKKK) 和聚醚酮醚酮酮 (PEKEKK) 等品种。表 3-6-1 示出了它们的结构式、玻璃化温度和熔点。分子链中的醚键与酮基的比例 (E/K) 愈低,其熔点和玻璃化温度愈高 (图 3-6-1),热稳定性愈好。

表 3-6-1 聚芳醚酮主要品种的结构式、玻璃化温度和熔点

名 称	结 构 式	玻璃化温度,℃	熔点,℃
PEEK		143	343
PEK		165	365
PEKK ^①		156	338
PEKKK		160	360
PEKEKK		175	381

① 由于分子链中有部分支链结构,故熔点和玻璃化温度较低。

聚芳醚酮分子结构中含有刚性的苯环,因此具有优良的高温性能、力学性能、电绝缘性、耐辐射和耐化学药品性等特点。聚芳醚酮分子结构中的醚键又使其具有柔性,因此能用热塑性工程塑料的方法成型加工。

二、发展简史

聚芳醚酮的研究开发工作开始于 20 世纪 60 年代。1962 年美国 Du Pont 公司的 Bonner, 1964 年英国 ICI 公司的 Goodman, 分别报道了在 Friedel-Crafts 催化剂存在下,通过亲电取代路线可以合成聚芳醚酮,但所得的产物分子量较低,这主要是因为聚芳醚酮具有很高的结晶度,致使它在大多数有机溶剂中不溶解,而在形成高分子量前就从反应体系中沉析出来的缘故。其后不久, Du Pont 公司的 B. M. Mark 发现液体氟化氢在 20℃ 时是聚芳醚酮的良好溶剂,于是以此为溶剂,使用三氟化硼为催化剂,制得了特性粘度为 1.02~2.76dL/g 的聚芳醚酮。美国 Raychem 公司的 K. J. Dahl 对这一亲电取代合成路线进行了详细的研究,并作出了重大贡献。

用亲核取代法合成聚芳醚酮的研究最早是由美国 Union Carbide 公司的 Johnson 等人进行的。他们用对氯苯砒与双酚盐在二甲基亚砒和环丁砒溶剂中反应,制得了聚芳醚酮,但是分子量不高。1979 年,英国 ICI 公司的 Rose 等人报道了采用二苯砒作溶剂,在 300℃ 高温下用对二氯苯砒与 4,4'-二羟基苯甲酮的钾盐反应,制得了高分子量的 PEK,此法奠定了亲核取代合成聚芳醚酮的基础。二苯砒不仅在接近聚合物熔点时仍是良溶剂,而且还具有高热稳定性和不与反应物发生反应的优点。

在聚芳醚酮主要品种中,以 PEEK 为最重要,它在 1977 年由英国 ICI 公司开发成功,1980 年开始投产。1995 年世界 PEEK 的消耗量为 600t,2000 年超过 1 000t。

至 20 世纪 80 年代末期,世界上已有英国 ICI,美国 Amoco 和 Du Pont,德国 BASF 和 Hoechst 五大公司生产聚芳醚酮(表 3-6-2)。

表 3-6-2 聚芳醚酮的主要生产厂家及商品名称

公 司 名 称	产 品 名 称	商 品 名 称
ICI (英国)	PEEK	Victrex PEEK
ICI (英国)	PEK	Victrex PEK
Amoco (美国)	PEEK	Kadel
Du Pont (美国)	PEKK	Arotone
BASF (德国)	PEKEKK	Ultrapek
Hoechst (德国)	PEEKK	Hostatek

国内于 20 世纪 80 年代中期开始研制聚芳醚酮。吉林大学 1990 年发表了制造专利,并有少量生产。中科院长春应用化学研究所制得了具有特色的酚酞型聚芳醚酮。此外,北京化学研究所、上海交通大学等也在进行聚芳醚酮的研究开发工作。

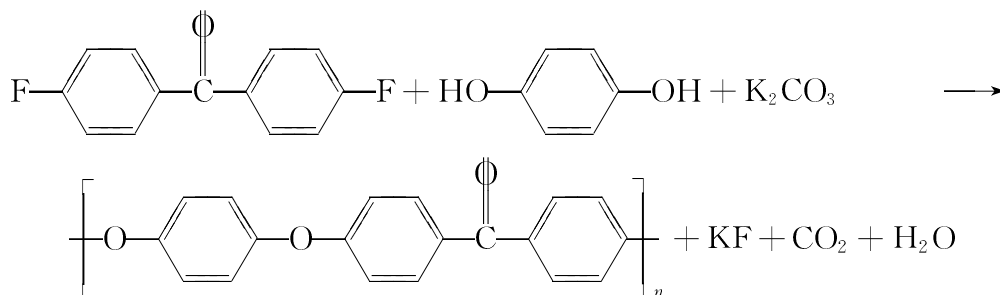
第二节 聚醚醚酮

中文名称 聚醚醚酮

英文名称 polyetheretherketone, 缩写代号 PEEK

(一) 生产方法

PEEK 采用亲核取代法制备。由 4, 4'-二氟二苯甲酮与对苯二酚在二苯砜溶剂中, 在碱金属碳酸盐作用下进行缩聚反应制得。反应式如下:



缩聚反应在 150~340℃ 温度下进行。起始反应温度要低, 以免损失对苯二酚, 并减少副反应。然后缓慢升温, 聚合物溶解在溶剂中, 反应在 320℃ 下进行完全。

聚合物分子量取决于二氟二苯甲酮和对苯二酚的摩尔比。两者通常为等摩尔比, 若前者稍过量, 则聚合物含有氟端基。氟端基比酚端基的热稳定性更好。

碱金属碳酸盐通常为碳酸钾和碳酸钠的混合物, 用量是 1mol 对苯二酚至少有 2mol 碱金属碳酸盐 (相应于一个羟基至少对应一个碱金属原子)。若碱金属碳酸盐与对苯二酚的比值过低, 则聚合物呈脆性; 若比值过高, 则会引发一系列副反应而影响产品性能。

图 3-6-2 示出了 PEEK 的生产工艺流程图。

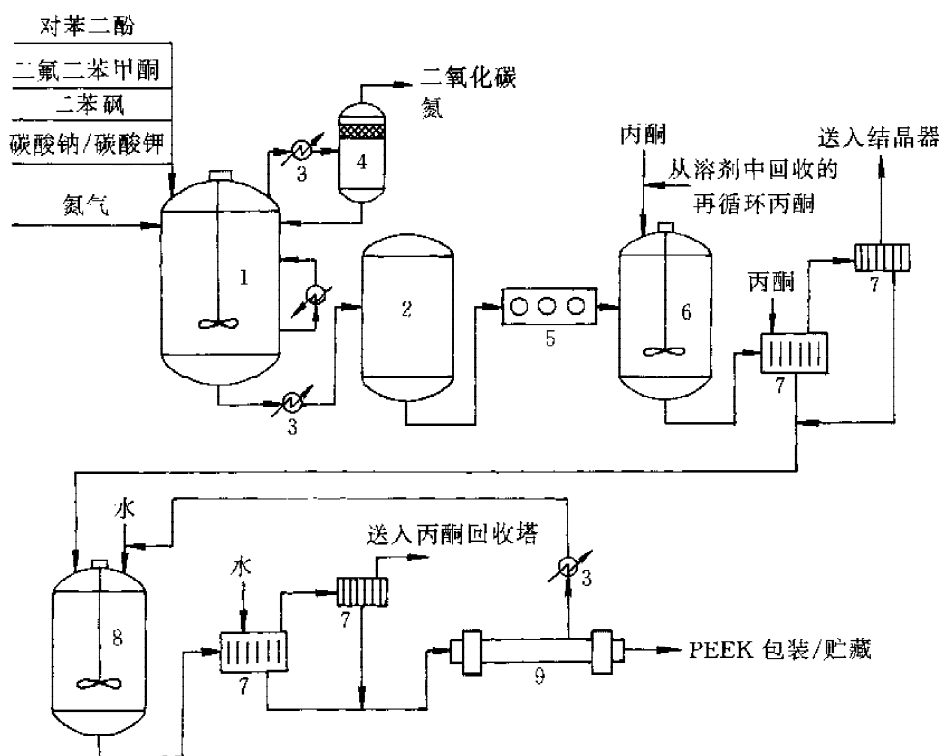


图 3-6-2 PEEK 生产工艺流程

缩聚反应在带有搅拌装置的不锈钢反应器中进行。将原料二氟二苯甲酮、对苯二酚及溶剂二苯砜 (用量约为二氟二苯甲酮的 2~3 倍) 加入聚合反应器中, 通氮气并加热升温至 180℃, 加入无水碳酸钾/碳酸钠的混合物, 升温至 200℃ 保温 1h, 尔后再升温至 250℃ 保温 15min, 最终升温至 320℃ 保温 2.5h。反应物从反应器中放出, 经冷却后至滞留罐。聚合物与无机盐、氟

化钠、氟化钾、二苯砒一起结晶析出。反应中生成的二氧化碳与氮气经冷凝后放空。

罐中的聚合物粉碎后,用 500 μm 孔径的细筛筛选,然后送入萃取器,用丙酮萃取,悬浮液经第一及第二压滤机压滤,并用丙酮洗涤沉淀,以除去二苯砒。滤液送至结晶器,回收二苯砒与丙酮;滤饼送至水洗罐,用水洗涤,以除去聚合物中的无机盐。悬浮液经第三、第四压滤机压滤后,滤液送溶剂回收,压滤后的滤饼送至干燥器经干燥后制得产品。

(二) 性能

PEEK 是一种综合性能优良的特种工程塑料。它的耐热性、耐热水性、耐溶剂性、电气绝缘性优异;疲劳强度高;耐放射性是所有塑料中最好的;氧指数较高,燃烧时发烟量少且无毒。表 3-6-3 示出了 PEEK 部分品级的性能。

表 3-6-3 Victrex PEEK 典型品级的性能

项 目	450G (未改性)	450GL20 (20%玻纤增强)	450GL30 (30%玻纤增强)	450CA30 (30%碳纤维增强)
相对密度	1.32	1.42	1.49	1.44
吸水率 (23℃, 24h), %	0.50		0.11	0.06
拉伸强度, MPa	92	123	157	208
伸长率, %	50	2.5	2.2	1.3
弯曲强度, MPa	170	192	233	318
弯曲弹性模量, GPa	3.63	6.66	10.29	13.03
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	70	88	98	87
热变形温度 (1.82MPa), °C	152	285	315	315
阻燃性 (UL94, 1.45mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
线膨胀系数, $\times 10^{-5}$ /°C	4.7	2.4	2.2	1.5
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$4 \sim 9 \times 10^{16}$			1.4×10^5
介电常数 (10 ⁴ Hz)	3.3			
介质损耗角正切 (10 ⁶ Hz)	0.003			
成型收缩率, %	1.1	0.7~1.4	0.5	0.1~1.4

1. 力学性能

图 3-6-3、3-6-4 分别示出了 PEEK 的蠕变曲线和疲劳曲线;图 3-6-5、3-6-6 分别示出了 PEEK 的拉伸强度和弯曲弹性模量与温度的关系。由图可知,PEEK 具有优良的耐蠕变和耐疲劳性能。用玻璃纤维增强和用碳纤维增强的 PEEK,与未增强的品级相比,显示了更高的强度和模量,但在温度高于玻璃化温度后,强度及模量的下降比较明显。然而,由于 PEEK 在结晶性塑料中具有很高的熔点和玻璃化温度,所以,即使在 200℃ 以上的温度,仍能保持较高的强度和刚性。

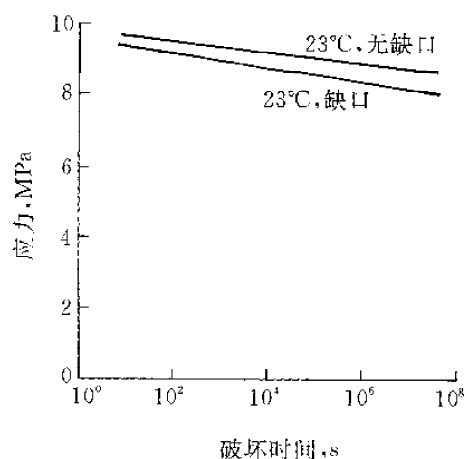


图 3-6-3 PEEK 的蠕变曲线

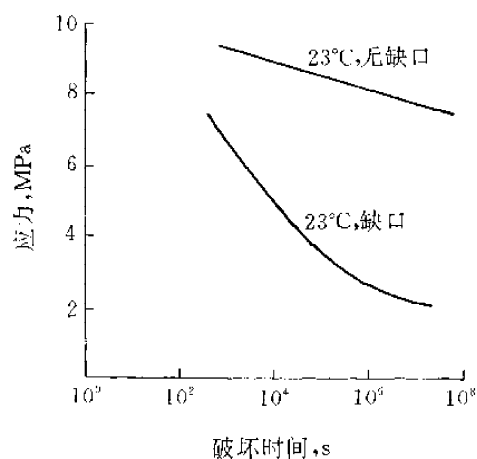


图 3-6-4 PEEK 的疲劳曲线

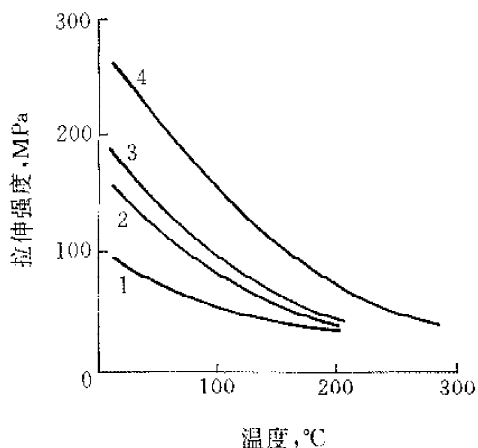


图 3-6-5 PEEK 拉伸强度与温度的关系
1—未增强；2—20%玻纤增强；3—30%玻纤增强；
4—30%碳纤维增强

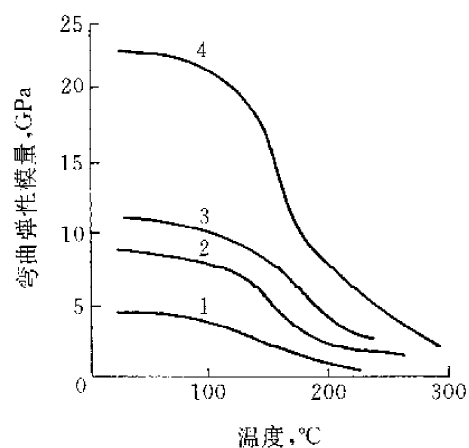


图 3-6-6 PEEK 弯曲弹性模量与温度的关系
1—未增强；2—20%玻纤增强；3—30%玻纤增强；
4—30%碳纤维增强

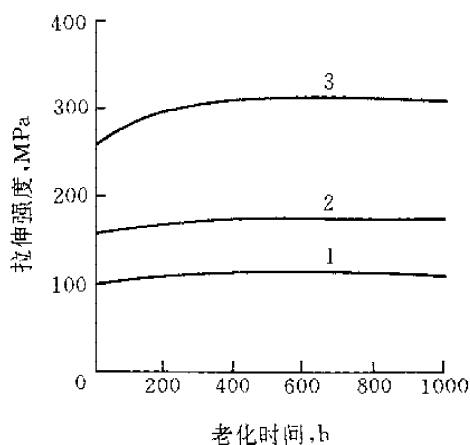


图 3-6-7 PEEK 在 270℃ 空气中的老化曲线
1—未增强；2—30%玻纤增强；3—30%碳纤维增强

另外,PEEK 在宽广的温度范围内具有低摩擦因数和低磨损量,并能经受住较高载荷的反复作用。

2. 耐热性

PEEK 具有优异的耐热性。连续使用温度可达 240℃。用差热法测得的 PEEK 热失重曲线表明,400℃时质量损失为 0%;500℃时为 2.5%;600℃时质量损失才增至 59%。

不论是未增强 PEEK,还是用玻璃纤维或碳纤维增强的 PEEK,经过 1 000h 热老化后,拉伸强度均不下降(图 3-6-7)。

PEEK 被覆电线的耐热老化性见表 3-6-4,通常它在 220℃时的使用寿命在 6 000h 以上。

表 3-6-4 PEEK 被覆电线的耐热老化性

温度,℃	时间,d							
	1	7	14	28	63	126	253	420
320	P	P	C					
280	P	P	P	P	C			
240	P	P	P	P	P	C		
220	P	P	P	P	P	P	P	
200	P	P	P	P	P	P	P	P

〔注〕P—通过；C—开裂。

3. 耐热水性

耐热水性和耐蒸汽性能是 PEEK 最主要的特征之一。它在 80℃热水中浸泡 800h 以后,其拉伸强度和断裂伸长率基本上没有变化(图 3-6-8)。即使在 200℃蒸汽中,其拉伸强度、质量及外观也未发生显著变化,因此可在蒸汽中长期使用。在所有的工程塑料中,PEEK 具有最高的耐蒸汽性能。

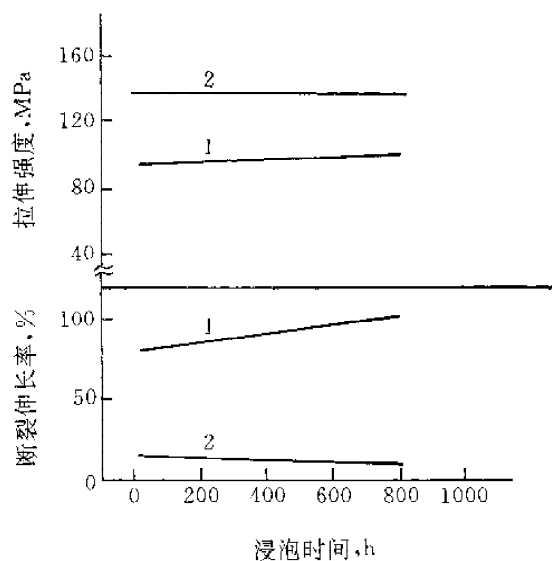


图 3-6-8 PEEK 在 80℃ 热水中浸泡后的拉伸试验
1—未增强；2—20% 玻纤增强

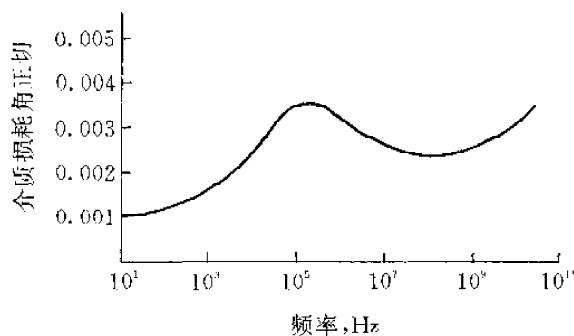


图 3-6-9 PEEK 的介质损耗角正切与频率的关系 (23℃)

4. 电性能

PEEK 具有优良的电气绝缘性。PEEK 树脂的体积电阻率可达到 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，它在高频范围内仍具有较小的介质损耗角正切值 (图 3-6-9)。

5. 耐化学药品性

PEEK 除浓硫酸外，几乎能耐任何化学药品；即使在较高的温度下，它仍能保持良好的化学稳定性。

与聚碳酸酯、改性聚苯醚和聚砜比较，PEEK 在应力作用下的耐化学药品性是极为优异的 (表 3-6-5)。

表 3-6-5 PEEK 及其它部分工程塑料在应力作用下的耐化学药品性

名 称	PEEK	PC	MPPO	PSF
丙 酮	20min 后龟裂	1s 即破坏	60s 破坏	1s 即破坏
甲 乙 酮	20min 后轻微龟裂	1s 即破坏	3s 破坏	1s 即破坏
环 己 酮	无变化	溶解	溶解	溶解
甲 苯	20min 后轻微龟裂	20s 破坏	溶解	1s 即破坏
二 甲 苯	无变化	1s 即破坏	溶解	1s 即破坏
三氯乙烯	无变化	120s 破坏	溶解	溶解
三氯乙烷	无变化	32s 破坏	溶解	1s 即破坏
氯 仿	20min 后轻微龟裂	溶解	溶解	溶解
二氯乙烷	无变化	溶解	溶解	溶解
乙 醇	无变化	20min 后龟裂	无变化	20min 后龟裂
异 丙 醇	无变化			
醋酸乙酯	20min 后轻微龟裂	1min 破坏	7min 破坏	1s 即破坏
汽 油	无变化	30s 破坏	10s 破坏	5min 破坏
浓 硫 酸	溶解			

〔注〕应力 40MPa，温度 23℃，时间 20min。

但是，当 PEEK 的结晶化尚未充分进行时，将它浸渍在部分化学药品 (如丙酮等) 中，往往也会发生应力开裂现象。为此，可通过退火处理 (如在 200℃ 下处理 1h)，以提高其结晶化程度和耐应力开裂性。

6. 耐燃性

PEEK 具有自熄性,即使不添加任何阻燃剂,厚度为 0.8~1.6mm 的 PEEK 的阻燃性也可达 UL94 V-0 级水平。另外,使其强制燃烧时,发烟量也非常小,并且不含有毒气体。图 3-6-10 示出了 PEEK 及部分塑料发烟量(吸光度)的比较情况。由图可知,与聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜及聚四氟乙烯相比,PEEK 的发烟量最小。

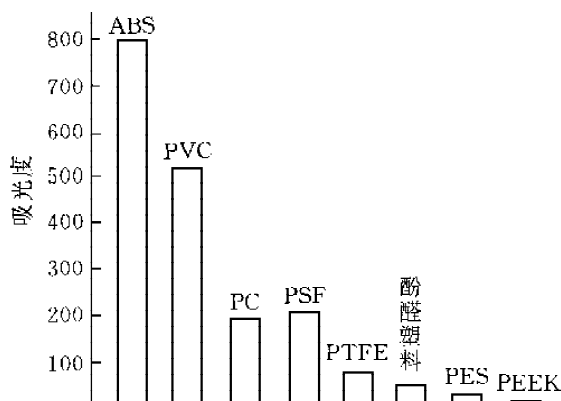


图 3-6-10 PEEK 及部分塑料发烟量(吸光度)的比较 (按美国 NBS 标准测定)

7. 耐辐射性

PEEK 具有很强的耐辐射性能。它对于 γ 射线的抵抗能力,在整个工程塑料中是最好的。PEEK 吸收 $(1.0 \sim 1.2) \times 10^7 \text{ Gy}$ 剂量的 γ 射线后才开始变脆; $(0.1 \sim 12) \times 10^6 \text{ Gy}$ 剂量的 β 射线对其无影响。

(三) 成型加工

1. 成型特性

图 3-6-11 示出了 PEEK 熔体粘度与温度的关系。图 3-6-12 为 PEEK 熔体粘度与剪切应力及剪切速率的关系。由图可知,PEEK 熔体粘度在 380°C 以上时对温度的依赖性变小,但对剪切应力和剪切速率的依赖性比较大。也就是说,在成型时,为了得到高的熔体流动性,提高压力是有效的。

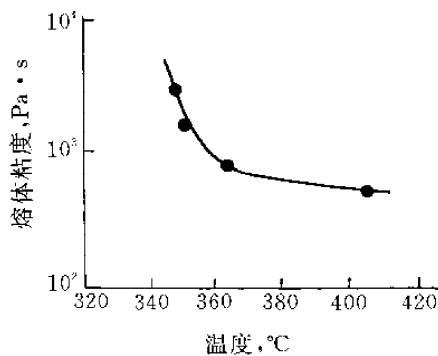


图 3-6-11 PEEK 熔体粘度与温度的关系

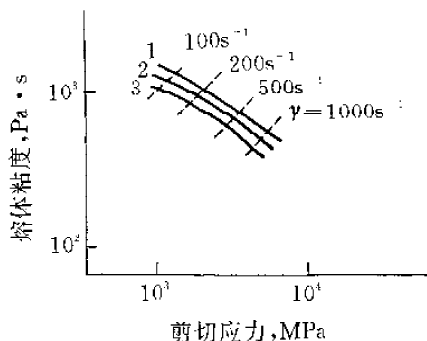


图 3-6-12 PEEK 熔体粘度与剪切应力及剪切速率(γ)的关系
1— 360°C ; 2— 380°C ; 3— 400°C

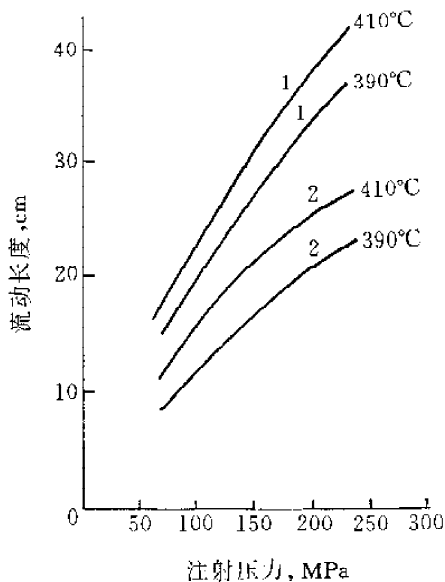


图 3-6-13 PEEK 注射压力与螺旋线流动长度的关系(厚度 2mm, 模温 150°C)
1—450G; 2—450GL20

图 3-6-13 示出了 PEEK 注射压力与螺旋线流动长度的关系。从图中可知,PEEK 的熔体流动性对压力的依存性相当大。

2. 注射成型

PEEK 的熔点较高,与通用工程塑料相比,熔体粘度也较大,因此成型温度也较高,料筒温度一般需控制在 350~400℃。成型前,物料一般均需进行预干燥,干燥条件为 150℃, 3h。

PEEK 是结晶性树脂,只有在成型时使其充分结晶化,才能得到具有优良性能的制品。当模具温度为 150~160℃时,PEEK 的注射制品是不透明和高结晶性的,但表层可能是透明和低结晶性的;而在 180℃的模具温度下,则能得到具有较高结晶性的制品。如果在成型过程中不能采用较高的模具温度,则应对制品进行后处理,以提高其结晶度。后处理条件一般为 200℃, 1h 或 300℃, 2min。

PEEK 的注射成型可采用普通的注射成型设备。但在成型大型、薄壁或形状复杂的制品时,则应选用高长径比和短压缩段的螺杆。表 3-6-6 列举了 PEEK 注射成型的工艺条件。

表 3-6-6 PEEK 注射成型工艺条件

项 目	PEEK450G (未改性)	PEEK450GL20 (20%玻纤增强)
料筒温度,℃		
后部	370	370
中部	380	380
前部	390	390
喷嘴温度,℃	390	400
注射压力,MPa	120	140
注射速度,cm/s	15	15
注射时间(含保压),s	6.0	7.0
冷却时间,s	15	15
成型周期,s	30	30
模具温度,℃	170	190

3. 挤出成型

PEEK 可通过挤出成型制备薄膜、单丝、棒材、管材和被覆电线等制品。

PEEK 未拉伸薄膜的结晶度较低,经过拉伸和热处理的 PEEK 薄膜,熔点和机械强度均有明显提高,处于 PET 薄膜和聚酰亚胺薄膜 Kapton 之间,属 C 级绝缘材料。PEEK 薄膜还具有优良的透明性,日本住友化学工业公司制得的 PEEK 薄膜エスペックス KA 和 KO,光线透过率为 85%左右。表 3-6-7 示出了 PEEK 薄膜エスペックス的性能。

表 3-6-7 PEEK 薄膜エスペックス的性能

项 目	KA (非结晶,未 拉伸,40μm)	KC (结晶,未拉伸)		KO (结晶,拉伸,25μm)
		25μm)	450μm)	
相对密度	1.27	1.30	1.30	1.30
拉伸强度 MD/TD, MPa	92/86	130/95	110/110	260/240
伸长率 MD/TD, %	160/150	90/150	220/170	80/60
光线透过率, %	84.8	75.3	25.8	85.9
吸水率 (40℃, 90%RH), %	0.35	0.31	0.30	0.30
玻璃化温度,℃	143	143	143	143
熔点,℃	334	334	334	334

(续表)

项 目	KA (非结晶, 未拉伸, 40 μm)	KC (结晶, 未拉伸)		KO (结晶, 拉伸, 25 μm)
		25 μm)	450 μm)	
连续使用温度, $^{\circ}\text{C}$	240	240	240	240
热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$	0.25	0.25	0.25	0.25
线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	4.5	2.4	2.2	
介电强度, kV/mm	130	150	83	
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	1×10^{16}	2×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}
表面电阻率, Ω	1×10^{16}	1×10^{16}	5×10^{16}	2×10^{16}
介电常数 (60Hz ~1MHz)	3.3 ~3.3	3.3 ~3.3	3.3 ~3.3	3.3 ~3.3
介质损耗角正切 (60Hz ~1MHz)	0.001 ~0.003	0.001 ~0.003	0.001 ~0.003	0.001 ~0.003

表 3-6-8 列举了 PEEK 挤出成型的工艺条件。应当注意的是, 当制备直径大于 6.3cm 的大型制件时, 内层和表面会由于结晶速率不同产生很大的内应力而使制品开裂。可通过高温退火 (300 $^{\circ}\text{C}$, 数小时) 的方法加以改进。

表 3-6-8 PEEK 挤出成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
螺杆直径, mm	45	中部 I	350
长径比	20	中部 II	365
螺杆转速, r/min	16	前部	370
机身温度, $^{\circ}\text{C}$		口模温度, $^{\circ}\text{C}$	365
后部	350		

4. 层压成型及静电涂覆

以 PEEK 为基体, 与玻璃纤维或碳纤维, 或者两者的混合体, 通过层压成型能制得性能优良的复合层压板材, 它在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下的广阔温度范围内, 具有较高的弯曲弹性模量保持率 (表 3-6-9)。

表 3-6-9 含有 60% 玻纤毡料的 PEEK 层压板弯曲弹性模量与温度的关系

温度, $^{\circ}\text{C}$	弯曲弹性模量, GPa	保持率, %
23	14.9	100
100	14.5	97.5
150	13.3	89.5
200	11.4	76.4
300	9.1	61.0

如果用 70% 单向碳纤维增强, 将显示出更高的强度和韧性, 在 23 $^{\circ}\text{C}$ 时拉伸强度高达 1540MPa, 拉伸弹性模量高达 130GPa。

由于目前尚未有一种有机溶剂能够完全溶解 PEEK, 因此, 无法对其进行溶液涂覆, 但是可采用粉末静电涂覆成型, 得到具有优良电绝缘性、耐腐蚀性、耐热性和耐水性的金属-PEEK 粉体涂装制品。

5. 二次加工

PEEK 可以采用机械加工、超声波焊接、电镀、溅射等方法进行二次加工。还可用环氧树脂、聚氨酯、有机硅等胶粘剂进行粘接。为提高粘接强度, 制件表面可用铬酸进行预处理。

(四) 应用领域

作为特种工程塑料,PEEK 具有卓越的耐热性、耐辐射性和耐化学药品性,优良的机械性能和电绝缘性,并且又可用热塑性塑料的加工方法成型,因此在电子电器、机械、航空航天、汽车等领域获得了广泛应用。

1. 电子电器

PEEK 在电子电器领域,主要用于电线被覆、磁导线被覆,以及用作高温接线柱、电机绝缘材料、集成电路晶片支架等。

1) 电线被覆 (图 3-6-14) 大部分耐热工程塑料都可用于电线的被覆,但存在着刚性大或高温下的化学性能不够稳定的缺点,因而限制了它们的使用。PEEK 的韧性及高温耐化学药品性极好,并有良好的阻燃性,又可用挤出成型法进行电线被覆,因而得到了广泛的应用。

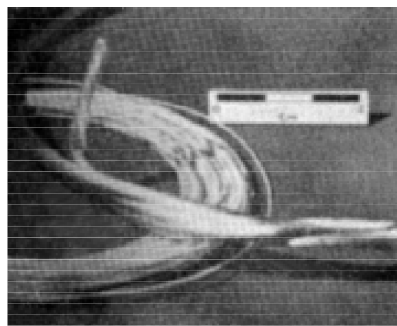


图 3-6-14 PEEK 被覆电线

PEEK 被覆的电线,在航空工业中使用,能耐汽油、煤油和各种润滑油,并具有阻燃、耐腐蚀等特点;在油田中,浸渍在井下沸水中一年之久,性能无变化,在 260℃ 高压水中浸渍 1 000h,仍能保持良好的柔韧性;在原子能发电站中,能耐热水和辐射,可长期在辐射条件下使用;在船舶上使用,能耐海水,且重量轻,体积小,强度高。

2) 磁导线被覆 磁导线用 PEEK 被覆,不仅性能完全满足要求,而且比原来采用热固性塑料被覆,具有更好的电气绝缘性、耐辐射性,成型加工工艺也方便得多。

3) 高温接线柱 利用 PEEK 优异的耐焊锡性和在 240℃ 高温下良好的机械强度、刚性及电气绝缘性,可制造高温接线柱、电缆端连接器及终接器等。

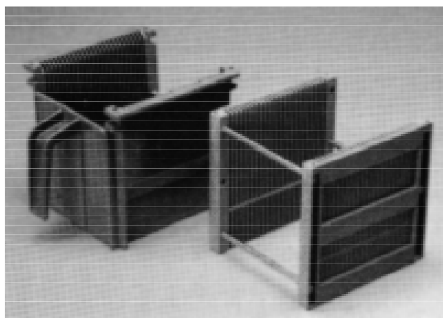


图 3-6-15 PEEK 制造的集成电路晶片支架

4) 电机绝缘材料 PEEK 薄膜的强度和耐热性,仅比耐热性极为优异的均苯型聚酰亚胺薄膜 Kapton 略低,而且其吸湿性小,在高频下的电气绝缘性能优良,因此可用作电机中的 C 级绝缘材料,如用作耐高温的电机槽绝缘内衬等。

另外,用挤出成型制得的尺寸稳定的 PEEK 薄膜,还被用作电容器介电材料,印刷线路和集成电路的基材等。

5) 集成电路晶片支架 (图 3-6-15) 利用 PEEK 的高强度,低磨损性,优异的耐化学药品性和良好的注射成型性,可制造集成电路晶片支架。

2. 机械

PEEK 在机械设备、OA 机器领域广泛用作各种齿轮、轴承、轴承保持器、螺栓、阀座、水管和接头、活塞环、离心分离器零件、检测传感器零件、输送机链、清洗夹具和复印机的分离爪等。以下是部分应用实例。

1) 轴承及轴承保持器 PEEK 特殊润滑品级具有强度高、耐磨性好、摩擦因数低、润滑性和韧性好等特点,已被用于制造轴承 (图 3-6-16)、滚珠轴承保持器、冠型轴承保持器等。



图 3-6-16 PEEK 制造的轴承

2) 柴油机用活塞环 柴油机用活塞环以前用金属制

造,现已用 PEEK 代替。PEEK 活塞环具有优异的耐热性和润滑性能,在 160℃ 油中使用能保持其原来的优良性能,特别是耐疲劳性优异,在运转中比金属活塞环的噪声要小得多。

3) 螺栓 PEEK 具有高强度、高刚性和优异的耐化学药品性等特点,用它制造的螺栓(图 3-6-17)已在机械设备中广泛使用。



图 3-6-17 PEEK 制造的螺栓



图 3-6-18 PEEK 制造的超纯水用管材和接头

4) 水管和接头 PEEK 具有卓越的耐水性、耐热水性和耐蒸汽性能,且强度高,耐疲劳性好,杂质溶出极少,被大量用于制造各种水管、接头。图 3-6-18 示出了用 PEEK 制造的超纯水用管材和接头。

5) 离心分离器零件 通过静电涂覆及流化床浸渍等方法,将 PEEK 涂覆在金属表面上,可制成叶轮等离心分离器零件。这主要是利用了 PEEK 的耐热性、耐化学药品性,以及与金属的密着性等特点。

6) 检测传感器 PEEK 的注射成型制品,还被用于锅炉等电导率检测传感器的零件。这主要是利用了 PEEK 优异的耐热水性、耐蒸汽性及良好的尺寸稳定性和电气绝缘性等特点。

3. 航空航天

利用 PEEK 的耐热、阻燃、耐燃料油、高强度和高刚性等特点,通过注射成型,能制成各种飞机上使用的零部件。例如,PEEK 制造的飞机雷达零件和天线罩,耐候性极好;制作的发动机零件,可在 200℃ 以上高温长期使用。另外,还被用作飞机上的各种密封材料。

碳纤维或玻璃纤维增强的 PEEK 可用于制造飞机和飞船的门把手、机舱面板、操纵杆和直升机的尾翼等。

英国 ICI 公司生产的以 PEEK 为主要原料制造的 APC-2 复合材料,比通用的环氧树脂复合材料韧性高 10 倍以上,能在宇宙空间站、飞机机翼等大型构件及其它制品方面取代环氧树脂。该公司以玻璃纤维增强 PEEK 为原料,用注射成型法制成火箭点火器管,代替以往金属材料,不仅降低了成本,而且适用于剧烈的点火升空环境中。

4. 汽车

PEEK 在汽车领域主要用于制造活塞裙、转子支架、轴承、轴承保持器、透平机加载叶轮、齿轮密封垫片、齿轮支撑座、轮胎内压传感器壳体等。主要利用 PEEK 的高强度、高刚性、耐热性、耐疲劳性、低磨损性和高润滑性等特点。

5. 其它

PEEK 通过挤出成型,能制成高强度单丝。这种单丝在化工设备中被用来制造过滤器

材料,具有优良的耐化学药品性和耐热性。

PEEK 的吹塑制品,可用作装运核废料的容器,具有耐辐射、耐腐蚀、重量轻、安全性好等特点。

PEEK 薄膜用浓硫酸磺化,磺化率可达 35%,是良好的离子交换膜。

(五) 改性和新型 PEEK

PEEK 最重要的改性品种是玻璃纤维增强和碳纤维增强品级。PEEK 通过玻璃纤维或碳纤维增强,显著提高了它的机械强度、刚性和耐热性,这些在前面已加以论述(参见表 3-6-3 和图 3-6-5、3-6-6 等)。下面介绍近年来开发成功的新型 PEEK 品级及 PEEK 合金材料。

1. 导电 PEEK

近年来,对于在半导体、液晶玻璃基板和集成电路晶片支架等制造工程上使用的材料,不仅要求具有强韧性、尺寸稳定性和轻量化等特点,而且要求在高温处理时具有防静电性能,为此,日本三井东压化学公司开发成功导电 PEEK 新品级 KNE5010。它不仅将 PEEK 的表面电阻率从 $10^{16}\Omega$ 控制到 $10^8\sim 10^{10}\Omega$,而且 PEEK 所具有的一系列优良性能均能保持(表 3-6-10)。

表 3-6-10 PEEK 导电品级的性能

项 目	KNE5010	450G (未改性)
表面电阻率, Ω	$10^8\sim 10^{10}$	10^{16}
相对密度	1.34	1.32
拉伸强度, MPa	102	92
伸长率, %	7	50
弯曲强度, MPa	167	170
弯曲弹性模量, GPa	4.51	3.63
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	50	70
热变形温度 (1.82MPa), $^{\circ}\text{C}$	164	152
线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^{\circ}\text{C}$	3.5	4.7
成型收缩率, %	1.9	1.1

2. 高强度 PEEK

1994 年,日本三井东压化学公司开发成功了高强度 PEEK 新品级 PKU-CF30。它是由 PEEK 和经过特殊处理的碳纤维经共混增强而制得的新材料,具有极为优异的机械强度和刚性(表 3-6-11)。拉伸强度高达 284MPa,仅略低于铝合金;而比强度高达 206MPa,则远高于铝合金。

表 3-6-11 高强度 PEEK PKU-CF30 与其它材料的性能比较

项 目	PKU-CF30	铝合金	450CA30 (60% 碳纤增强)	450G (未改性)
相对密度	1.38	2.70	1.44	1.32
拉伸强度, MPa	284	314	208	92
比强度, MPa	206	117	144	71
伸长率, %	1.6	3.8	1.3	50
弯曲强度, MPa	412		318	170
弯曲弹性模量, GPa	22.1		13.0	3.63
悬臂梁冲击强度 (缺口), J/m	120		87	70

以 PKU-CF30 为原料,通过注射成型制造的汽车透平机加载叶轮 (图 3-6-19),比采用铝合金制造的质量可减轻一半,而且成型品强度高,耐热性和耐疲劳性也极好,是一种性能极为优异而价格适中的注射成型品,现已用于日产汽车的主力透平车上。

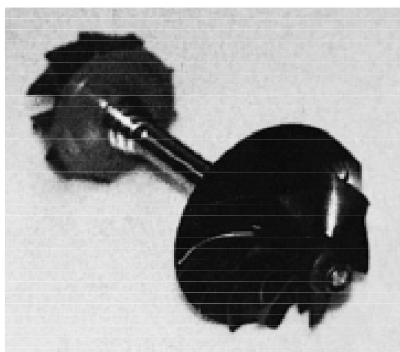


图 3-6-19 高强度 PEEK 制造的汽车透平机加载叶轮

3. PEEK 合金

PEEK 树脂价格较高,作为耐热性聚合物,它的玻璃化温度 (143°C)稍偏低。当超过玻璃化温度时,它的强度和刚性则快速下降,通常采用玻璃纤维增强或合金化等方法加以改进。

PEEK 可以与 PSF、PEI (聚醚亚胺)、PES 等非结晶性高玻璃化温度的树脂共混,制成有较高玻璃化温度的合金。例如,PEEK 与 PEI 按 50/50 (重量比)共混制得的聚合物合金,玻璃化温度达 180°C ,比 PEEK 高 37°C 。此时 PEEK 的绝对结晶度和结晶速度降低,但结晶未消失,所以对 PEI 来说,PEEK 的加入可提高其耐溶剂性。

PEEK 与 PPS 共混,不仅可提高 PEEK 熔体的流动性,提高它的玻璃化温度,而且可降低成本。

聚芳醚酮不同品种之间,也可以相互配合组成聚合物合金,如 PEEK 和 PEK 等,可根据它们分子结构中的醚、酮的不同比例,通过共混来调整熔点和玻璃化温度。

PEEK 与 LCP (液晶聚合物)组成的聚合物合金,可明显抑制在 PEEK 玻璃化温度以上强度和刚性的降低。与 PEEK 相比,PEEK/LCP 合金的螺旋线流动长度增大,成型加工性能得到改善。图 3-6-20 示出了 PEEK/LCP 合金弯曲弹性模量与温度的关系。由图可知,PEEK 的弯曲弹性模量在 T_g 以上快速下降,而 PEEK/LCP 合金的下降程度则明显减缓。

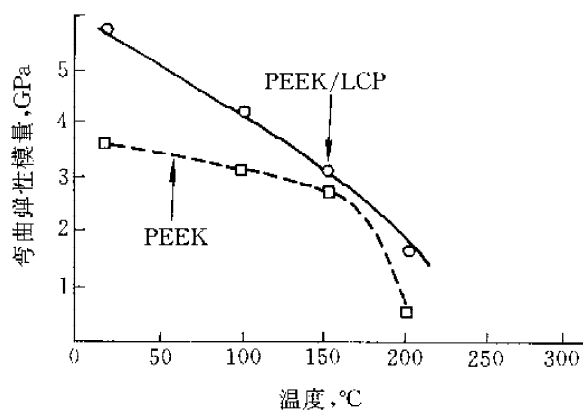


图 3-6-20 PEEK/LCP 合金的弯曲弹性模量与温度的关系

(六) 主要生产厂家及商品名称

1. ICI Ltd. (英国)

商品名称 Victrex PEEK

2. Amoco Performance Products Inc. (美国)

商品名称 Kadel PEEK

3. Thermofil Inc. (美国)

商品名称 PEEK

4. RTP Co. (美国)

商品名称 PEEK

5. Compounding Technology Products Inc. (美国)

商品名称 PEEK

6. Akzo Engineering Plastics (荷兰)

商品名称 PEEK

7. 住友化学工业株式会社(日本)

商品名称 スミプロイ

8. 三井东洋化学株式会社(日本)

商品名称 PEEK

第三节 其它聚芳醚酮

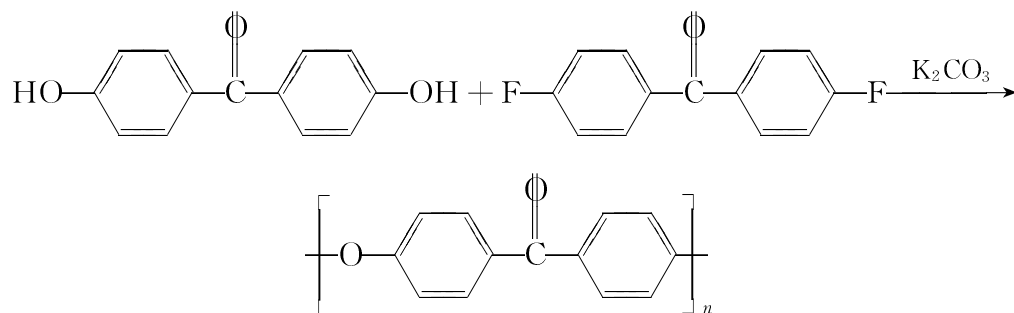
一、聚醚酮

中文名称 聚醚酮

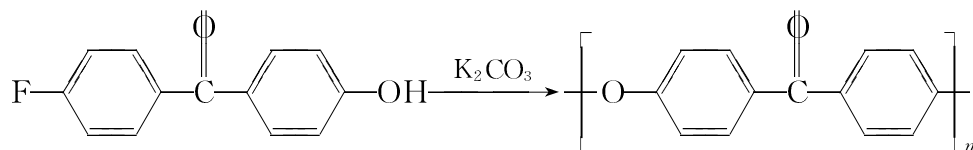
英文名称 polyetherketone, 缩写代号 PEK

(一) 生产方法

1) 亲核取代法 所用的单体是 4, 4'-二羟基苯甲酮与 4, 4'-二氟二苯甲酮。反应式如下:

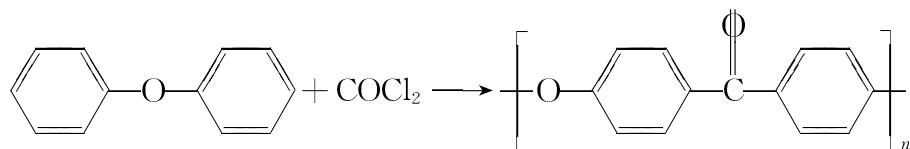


也可用 4-氟-4'-羟基二苯甲酮进行自缩聚制取。反应式如下:



其生产工艺基本上与 PEEK 相同, 因此可以在同一装置上生产 PEEK 和 PEK (参见图 3-6-2)。

2) 亲电取代法 这是日本三菱化成工业公司开发成功的新的合成 PEK 的方法。所用的单体为二苯醚和光气。在混有氯化铝 (催化剂) 的溶剂中反应。这种新的制备方法原料费仅为 ICI 法的 1/8, 催化剂也较便宜, 而且反应温度也较低, 仅为 28~45℃, 收率为 85%~90%, 与 ICI 法相当, 具有明显的优越性。反应式如下:



(二) 性能

由于 PEK 分子结构中的醚键和酮基的比例低于 PEEK, 因而其熔点和玻璃化温度均高于 PEEK, 耐热性优于 PEEK, 连续使用温度为 250℃。表 3-6-12 示出了英国 ICI 公司生产的 Victrex PEK 220G 的性能。

表 3-6-12 Victrex PEK 220G 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.3	拉伸强度, MPa	105
熔点, °C	365	伸长率, %	5.0
玻璃化温度, °C	165	拉伸弹性模量, GPa	4.0
热变形温度 (1.82MPa), °C	186	阻燃性 (UL94)	V-0

(三) 成型与应用

PEK 的成型加工与 PEEK 相似, 可采用注射、挤出、吹塑、层压等方法成型。由于 PEK 的熔点高于 PEEK, 因而成型温度高于 PEEK。注射成型的料筒温度一般控制在 385~410℃ 范围之内, 在此温度范围内, PEK 熔体的流动性良好, 不需要采用特殊的成型设备和特殊的成型技术。

PEK 可用于制造高温接线柱、电缆插头、电池外壳等电子电器零件。在机械设备和 OA 机器领域, 可用于制造各种齿轮、轴承、轴承保持器及密封材料等。用碳纤维或玻璃纤维增强的 PEK 复合材料, 可用于制造飞机和飞船发动机零件、操纵杆等。

(四) 主要生产厂家及商品名称

1. ICI Ltd. (英国)

商品名称 Victrex PEK

2. Amoco Performance Products Inc. (美国)

商品名称 Kadel PEK

3. Hoechst Celanese Co. (美国)

商品名称 Celazole

4. 三菱化成工业株式会社(日本)

二、聚 醚 酮 酮

中文名称 聚醚酮酮

英文名称 polyetherketoneketone, 缩写代号 PEKK

(一) 生产方法

PEKK 采用亲电取代法合成。所用单体为二苯醚和对苯二甲酰氯 (或间苯二甲酰氯, 或对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯的混合物)。采用 Friedel-Crafts 催化剂, 大多用 BF_3 、 AlCl_3 等路易氏酸。若用 BF_3 催化剂, 则需采用 HF 为溶剂。

反应式如下:

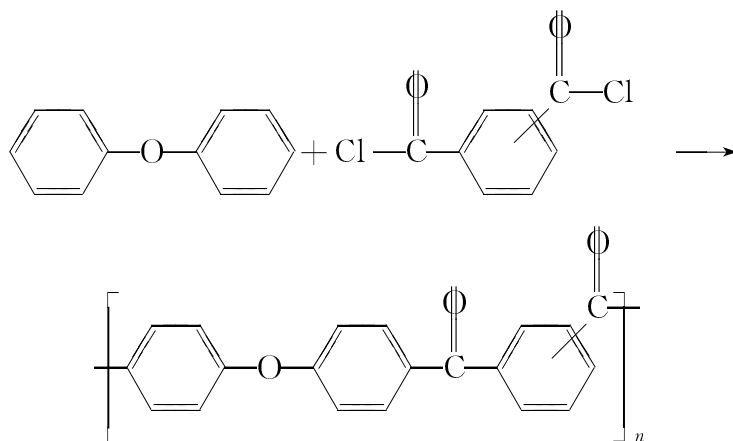


图 3-6-21 示出了 PEKK 的生产工艺流程图。

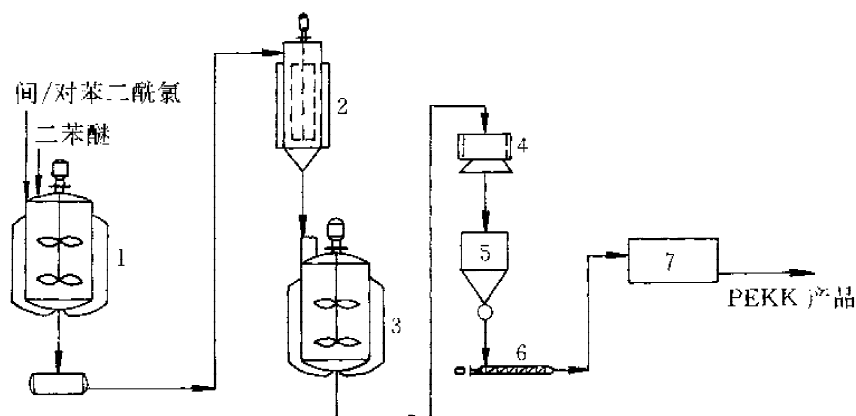


图 3-6-21 PEKK 生产工艺流程

1—反应器；2—蒸发器；3—沉淀器；4—离心机；5—滤饼缓冲器；
6—输送机；7—干燥器

缩聚反应在一带搅拌的耐腐蚀的高压釜中进行。将二苯醚和酰氯加到反应器中，反应器冷却至 -80°C ，加入无水氟化氢和三氟化硼，将混合物加热至 -20°C ，搅拌反应 2h 后进一步升温，在室温下搅拌反应 4h，副产物氯化氢及部分三氟化硼冷却后至贮槽，再经蒸馏分离。含氟化氢和三氟化硼的聚合物溶液进入蒸发器，蒸出三氟化硼和氟化氢混合物，冷凝后与再生的三氟化硼混合，至循环系统再利用。熔融聚合物通过一管内分散器送入沉淀器，聚合物与沉淀器中的甲醇混合，尔后至离心分离器分离，并用再循环的甲醇清洗滤饼。滤饼通过输送机输送至干燥系统，干燥后即得粉末状 PEKK 成品。

上述制法的优点是可以制得热稳定好，分子量高的 PEKK 产物，但由于氟化氢腐蚀性强，毒性大，对设备的要求苛刻，因而限制了它的进一步发展。

(二) 性能

PEKK 的性能依所用单体酰氯的不同而有所差异。以对苯二甲酰氯为原料合成的 PEKK，因其分子结构中酮基与醚键的比例高，在聚芳醚酮的主要品种中，具有最高的熔点和玻璃化温度；以间苯二甲酰氯为原料合成的 PEKK，虽然分子结构中酮基与醚键的比例也高，但由于分子链的支化度较大，分子链柔性增大，熔点和玻璃化温度降低。熔点过高，对成型加工不利；熔点低，则影响制品的耐热性。在实际生产中，大多采用以对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯的混合物为原料生产 PEKK。

表 3-6-13 示出了美国 Du Pont 公司以对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯为原料制得的 PEKK 的性能。

表 3-6-13 PEKK 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.3	拉伸弹性模量, GPa	4.5
熔点, °C	338	伸长率, %	4.0
玻璃化温度, °C	156	阻燃性 (UL94)	V-0
拉伸强度, MPa	102	氧指数, %	40

(三) 成型与应用

PEKK 的成型加工与 PEEK 基本相同, 也可采用注射、挤出、吹塑、层压成型及静电涂覆等方法加工。注射成型的料筒温度一般控制在 360~380°C 范围内。

在电子电器领域, PEKK 用于制造电线被覆层、高温接插件等。在机械设备和 OA 机器领域, PEKK 用于制造各种齿轮、轴承、轴承保持器、复印机分离爪、超速离心机零件、泵体叶轮等。

(四) 主要生产厂家及商品名称

Du Pont Co. (美国)

商品名称 PEKK

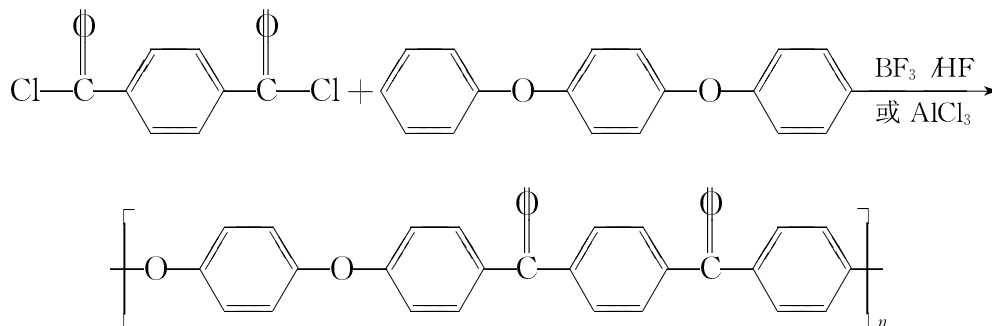
三、聚醚醚酮酮

中文名称 聚醚醚酮酮

英文名称 polyetheretherketoneketone, 缩写代号 PEEKK

(一) 生产方法

采用亲电取代法合成 PEEKK, 使用的单体为对苯二甲酰氯和含有醚键的芳烃。反应式如下:



(二) 性能

PEKK 分子结构中的酮基和醚键的比例与 PEK 相同, 其熔点和玻璃化温度与 PEK 相近, 也具有优异的耐热性、机械强度和刚性。表 3-6-14 示出了德国 Hoechst 公司生产的商品牌号为 Hostatec X915 PEEKK 的性能。

表 3-6-14 Hostatec X915 PEEKK 的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.3	拉伸弹性模量, GPa	4.0
熔点, °C	360	断裂伸长率, %	36
玻璃化温度, °C	160	冲击强度, J/m	
热变形温度 (1.82MPa), °C	160	无缺口	不断裂
拉伸强度, MPa	86	缺口	51

(三) 成型与应用

PEKK 的成型加工与 PEEK 相似,也可采用注射、挤出、吹塑、层压成型及静电涂覆等方法加工。由于 PEEKK 的熔点高于 PEEK,因而成型温度也高于 PEEK,注射成型的料筒温度一般控制在 380~410℃,在此范围内,熔体流动性良好,不需采用特殊的成型设备和特殊的成型技术。

PEKK 在电子电器领域,用于制造高温接插件、电线电缆被覆层等。玻璃纤维增强 PEEKK 制造的气门弹簧座已在汽车上应用,由于 PEEKK 的相对密度小,与金属材料相比,可大大减少气门弹簧座的惯性力,因此,仅提高转速就能增加发电机的输出功率。在航空领域,1990 年起美国航空管理局要求在飞机内部使用的材料的释热量 (HR)应低于 65kJ,现在飞机上使用的许多高分子材料,如 ABS、聚碳酸酯、酚醛树脂和环氧树脂都不能达到这一数值,而 PEEKK 则可满足此要求。

(四) 主要生产厂家及商品名称

Hoechst AG (德国)

商品名称 Hostatec X915

四、聚醚酮醚酮酮

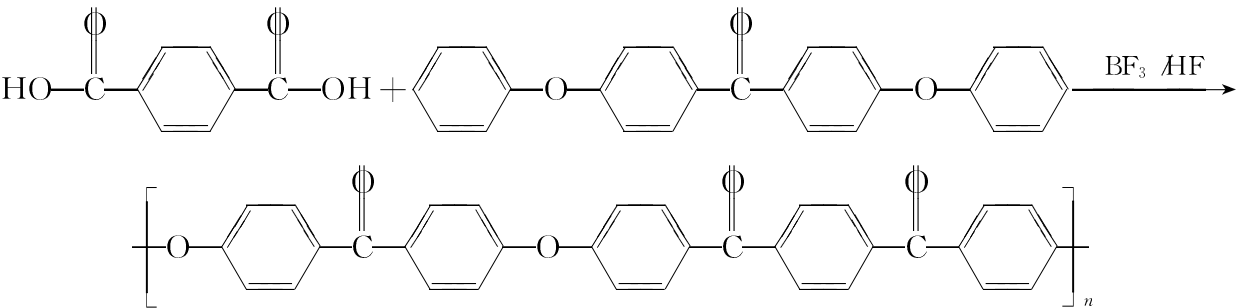
中文名称 聚醚酮醚酮酮

英文名称 polyetherketoneetherketoneketone,缩写代号 PEKEKK

PEKEKK 由德国 BASF 公司在 1990 年开发成功并投产,商品名称 Ultrapek。在众多的聚芳醚酮同系物中,它是仅次于 PEEK 的一个重要品种。

(一) 生产方法

PEKEKK 通常采用亲电取代法合成,使用的单体为对苯二甲酸和含有醚键及酮基的芳烃。采用 Friedel-Crafts 催化剂,一般用三氟化硼为催化剂,液态氟化氢为溶剂。反应式如下:



(二) 性能

表 3-6-15、3-6-16 分别示出了 Ultraplek 主要品级一览表和部分品级的性能。

表 3-6-15 Ultraplek (PEKEKK)主要品级一览表

分 类	未增强	玻纤增强	碳纤维增强	高润滑特殊复合材料
低粘度、高流动性品级	A1000	A1000G6 (60%)	A1000C4 (20%) A1000C6 (60%)	
标准注射成型品级	A2000	A2000G4 (20%) A2000G6 (60%)	A2000C6 (60%)	KR4190
高粘度注射成型品级	A3000			

表 3-6-16 Ultraplek (PEKEKK)部分品级的性能

项 目	A1000	A2000	A3000	A2000G6	A2000C6	KR4190
相对密度	1.30	1.30	1.30	1.53	1.44	1.45
拉伸强度,MPa	98	118	118	185	240	160
伸长率,%	>2.8	5.2	5.2	>2.5	>1.6	2.0
弯曲最大应力,MPa		130	130	250	340	
冲击强度,kJ/m ²						
23℃	4.7	5.6	6.2	11	11	42
-30℃	4.1	5.0	5.5	10	9	38
热变形温度 (1.82MPa),℃	170	170	170	>250	>250	285
使用温度上限,℃						
2 000h 后拉伸强度减半	250	250	250	250	250	250
数小时内	>300	>300	>300	>300	>300	350
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	4.1	4.1	4.1		0.9	1.9
体积电阻率,Ω·cm	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁵	2×10 ⁶	
表面电阻率,Ω	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁴	2×10 ³	
成型收缩率,%	1.19	1.40	1.40	0.50	0.29	0.50

1. 力学性能

PEKEKK 机械性能优异,强度高,刚性大。未增强品级的拉伸强度为 118MPa,玻璃纤维增强品级达 185MPa,而碳纤维增强品级更高达 240MPa。

PEKEKK 在长时间静载荷作用下的蠕变量,即使在高温高载荷作用下也很小。图 3-6-22 示出了 Ultraplek A3000 在 23℃和 150℃的蠕变曲线。由图可知,在 150℃载荷为 20N/mm² 时,初期应变为 1.7%,经 1 000h 后增加至 3.5%。而玻璃纤维及碳纤维增强品级的蠕变量更小。

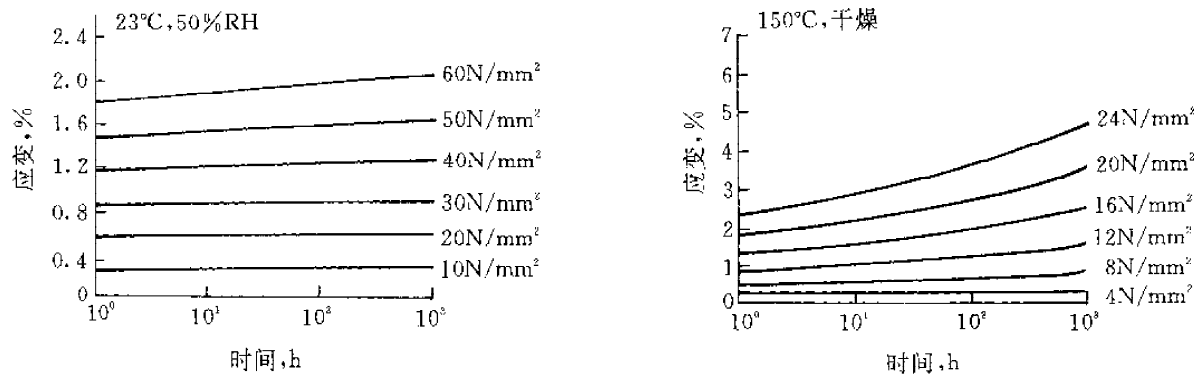


图 3-6-22 Ultraplek A3000 的蠕变曲线

PEKEKK 的耐疲劳性具有超群的可靠性。图 3-6-23 示出了 Ultrapek 部分品级的耐疲劳性。由图可知,经过 10^7 以上循环次数,各品级的弯曲应力均能保持初期值的 70% 以上。

2. 耐热性

Ultrapek 在目前上市的聚芳醚酮品种中具有最高的耐热性。长期连续使用温度为 $250\sim 260^{\circ}\text{C}$, 短时间 (数小时) 可达 300°C 以上。而且在高温下能保持其优良的机械强度和刚性。

它的线膨胀系数和金属、陶瓷相近,特别是碳纤维增强的品级,线膨胀系数仅为 $0.9 \times 10^{-5} /^{\circ}\text{C}$, 即使在高温下也具有稳定的尺寸精度。

3. 阻燃性

即使不加任何阻燃剂,Ultrapek 的阻燃性也能达到 UL94 V-0 级。未增强品级的极限氧指数为 36%,在工程塑料中也处于较高水平。另外,从分子结构可知,它仅由碳、氢和氧三种元素组成,因此强制燃烧时不会产生含氮的氧化物、硫化物和氯化物等有毒气体,而且发烟浓度极低。

4. 电性能

Ultrapek 具有较高的体积电阻率和介电强度,显示了良好的电气绝缘性能。它的介电常数和介质损耗角正切的温度依存性及频率依存性均低。试验表明,从 -50°C 到其玻璃化温度,在宽广的温度范围内,温度对其介电常数和介质损耗角正切的影响很小。

另外,Ultrapek 的碳纤维增强品级的表面电阻率为 $2 \times 10^{-3} \Omega$,具有防静电功能。

5. 润滑性

图 3-6-24 示出了日本 BASF 工程塑料公司作为润滑材料使用的部分通用工程塑料和 Ultrapek 的摩擦因数-磨损量数据。由图可知,Ultrapek 各品级,不管是未增强、玻璃纤维增强,还是碳纤维增强,摩擦因数均比较高,但磨损量均极低,适用于制造对耐磨损性有特殊要求的制品。特别是经共混制得的润滑品级 KR4190,摩擦因数和磨损量均低,尤其适合作为润滑材料。

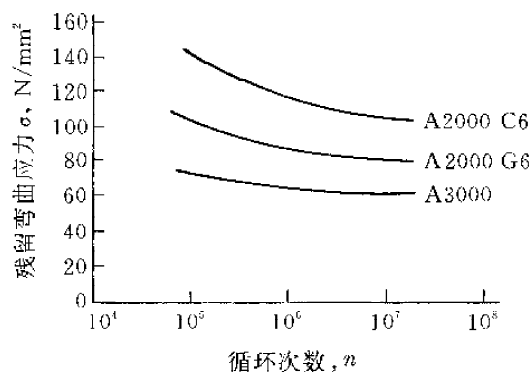


图 3-6-23 Ultrapek 的耐疲劳性

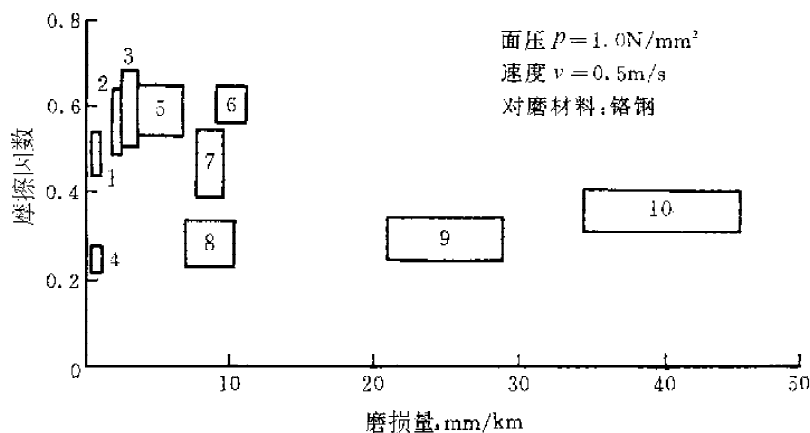


图 3-6-24 Ultrapek 和其它部分工程塑料的润滑特性

1—Ultrapek A2000C6; 2—Ultrapek A3000; 3—Ultrapek A2000; 4—Ultrapek KR4190;
5—Ultramid A3WG7 (65%玻纤增强 PA66); 6—Ultradur B4300G6 (60%玻纤增强 PBT);
7—Ultramid A4 (PA66); 8—Ultradur B4500 (PBT); 9—Ultraform N2211PVX (POM 润滑品级); 10—Ultraform N2320 (POM)

6. 耐化学药品性

Ultrapek 除了会被浓硫酸溶解而外,对其它几乎所有的化学药品均是稳定的。表 3-6-17 示出了 Ultrapek 的耐化学药品性。

表 3-6-17 Ultrapek (PEKEKK)的耐化学药品性

名 称	拉伸强度保持率, %	断裂伸长率保持率, %	质量变化, %	长度变化, %
40%NaOH	100	96	0	0
氨溶液 (浓)	100	95	0.1	0
40%硝酸	99	97	0.1	0
65%硝酸	96	107	2.7	0
浓盐酸	100	96	0	0
50%硫酸	106	102	0	0
浓硫酸	溶解			
30%过氧化氢	100	93	0.2	0
丙酮	99	98	0.1	0
苯甲醛	101	98	0.1	0
苯	98	94	0	0
乙醚	100	100	0	0
二甲基甲醛	100	95	0.1	0
二氯甲烷	98	95	0.3	0.1
96%醋酸	100	95	0	0
醋酸乙酯	100	98	0	0
乙醇	100	98	0.1	0
乙二醇	100	94	0.1	0
甲醛水溶液	100	93	0.2	0
正庚烷	100	98	0	0
甲醇	100	98	0.1	0
甲乙酮	100	98	0.2	0
四氯乙烯	100	95	0	0
三氯乙烯	99	98	0.3	0
四氯化碳	100	95	0	0
甲苯	100	95	0	0
二甲苯	99	95	0	0

〔注〕 试验条件:室温下浸渍 7d。

7. 其它性能

Ultrapek 具有优异的耐水性、耐热水性和耐蒸汽性能。将它浸于 23℃ 的水中,其平衡吸水率为 0.8%。在 140℃ 加压热水中浸渍 5 000h 后,其拉伸强度和伸长率均不降低。在长时间高压蒸汽的作用下,其性能也基本上没有变化。

Ultrapek 的耐辐射性能也非常好。在宽广的温度范围内,它对 X 射线、 β 射线和 γ 射线的辐照均很稳定。即使在 200℃ 高温和 10^7 Gy 剂量的 γ 射线辐照下,其拉伸强度也没有变化。

(三) 成型加工

Ultrapek 可采用注射、挤出、吹塑、层压等多种方法成型,以注射成型为主。表 3-6-18 示出了 Ultrapek 各品级的注射成型工艺条件。

表 3-6-18 Ultrapek 的注射成型工艺条件

品 级	料筒温度,℃	模具温度,℃	成型收缩率, %	螺旋线流动长度, mm
A1000	390~420	180~210	1.0~2.0	500
A2000	390~420	180~210	1.0~2.0	290
A3000	390~420	180~210	1.0~2.0	240
A1000C4	400~430	180~210	0.1~0.9	
A1000C6	400~430	180~210	0.1~1.0	155
A1000G6	400~430	180~210	0.4~1.5	250
A2000G4	400~430	180~210	0.5~1.5	180
A2000G6	400~430	180~210	0.4~1.5	120
A2000C6	400~430	180~210	0.2~1.2	78

〔注〕螺旋线流动长度试验条件:树脂温度 410℃,模温 180℃,螺旋线厚度 2mm,注射压力 100MPa, $\phi 30$ mm 螺杆。

由于 Ultrapek 各品级的熔点均很高,所以注射成型的料筒温度一般需控制在 390~430℃这样的高温范围内。在这一温度范围内, Ultrapek 树脂的熔体流动性良好,成型时并不需要采用特殊技术。

Ultrapek 还可采用机械切削、粘接、超声波焊接、电镀和涂装等方法进行二次加工。

(四) 应用领域

作为特种工程塑料, Ultrapek 具有非常突出的耐热性、耐化学药品性和耐辐射性能,而且在高温下的机械性能、电性能优良,因此,近年来其应用范围逐渐扩大。主要用于机械、电子电器、航空航天和医疗器械等领域。以下为部分应用实例:

1) 泵体叶轮 泵体叶轮要求材料具有耐热性、耐化学药品性、耐蠕变性和低线膨胀系数。 Ultrapek 完全能满足这些要求。

2) 螺旋桨 螺旋桨是机械设备中常用部件,要求具有耐热性、耐疲劳性、耐磨损性和耐化学药品性,以前大多用金属制造,现采用 Ultrapek 代替,完全能满足各项性能要求。

3) 齿轮和轴承保持器 在机械设备和 OA 机器上使用的齿轮和轴承保持器,要求具有耐疲劳性、耐蠕变性、耐化学药品性及良好的润滑性能。使用 Ultrapek 制造的齿轮和轴承保持器,完全能满足上述要求。

4) 飞机用燃料泵 对飞机用燃料泵的主要性能要求是:高压下具有高抗冲击强度;对航空燃料具有优良的抵抗性;优良的防静电性和耐磨损性。使用 Ultrapek A1000C4 制造的飞机用燃料泵能很好地满足上述要求。和以往使用的铝制造的燃料泵相比,具有轻量化、零件数目少及成本低等优点。

5) 电线被覆 利用 Ultrapek 所具有的耐热性、阻燃性、电气绝缘性、耐化学药品性和良好的韧性,可用作电线被覆材料。用 Ultrapek 制造的被覆电线已用于航空、船舶、油田和核电站等领域。

6) 医疗器械 Ultrapek 还可用于制造齿科用水喷嘴等医疗器械。这主要是利用 Ultrapek 具有的优良的耐水性、耐蒸汽灭菌性及尺寸稳定性等特点。

(五) 主要生产厂家及商品名称

1. BASF AG (德国)

商品名称 Ultrapek

2. ビーエーエスエフ エンジニアリングプラスチック株式会社(日本)

商品名称 ウルトラペック

第七章 液晶聚合物

第一节 概 述

液晶是既有液体的流动性,又有固体结晶性质的物质。液晶聚合物 (Liquid Crystalline Polymer, 缩写代号 LCP) 是在溶液或液体状态下,具有光学各向异性的聚合物。

液晶聚合物一般由刚性高分子组成。在熔融状态下分子不柔曲,很少缠绕,呈棒状。当熔融体流动时,沿流动方向取向,显示出液晶的性质。当冷却时,分子按原来取向状态固化,因而能显示出优异的力学性能和耐热性。图 3-7-1 示出了非结晶性高分子、结晶性高分子和液晶高分子在熔融态和固态的分子排列。

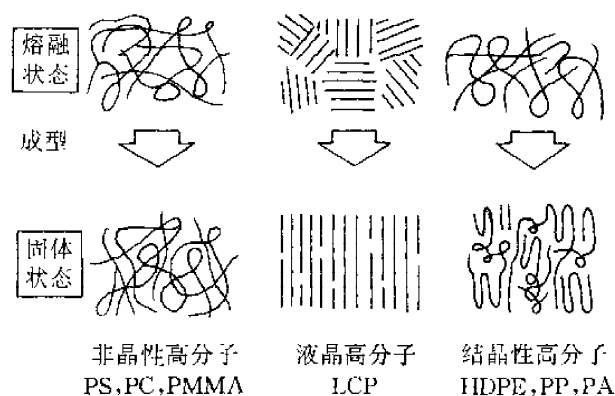


图 3-7-1 各类高分子在熔融态和固态的分子排列

一、液晶聚合物发展简史

液晶聚合物作为产品登上塑料舞台是在 1972 年。这一年,美国 Carborundum 公司将其生产的聚对羟基苯甲酸酯以商品名称 Ekonol 在市场销售。实际上这是最早出现的热致液晶聚合物。

1972 年,美国 Du Pont 公司开发成功用于制造高强度纤维的芳香族聚酰胺树脂,商品名称 Kevlar,这是最早出现的溶致液晶聚合物。

1976 年,美国 Eastman Kodak 公司开发成功由 PET 和对羟基苯甲酸共聚而制得的液晶聚合物,商品名称 X-7G。

1979 年,日本住友化学工业公司建成生产液晶聚合物的工厂,商品名称エコノール (现已改名为スミカスーパー)。

液晶聚合物在 20 世纪 80 年代获得了迅速发展。1984 年,美国 Dartco 公司开发成功一种重要的热致液晶聚合物,商品名称 Xydar (Dartco 公司后来将其生产技术转卖给 Amoco Polymers 公司)。1985 年,美国 Celanese 公司推出了商品名称为 Vectra 的又一种

重要的液晶聚合物。此后,日本三菱化成公司的ノバキュレート,ユニチカ公司的ロッドラン,上野制药公司的 UEND LCP,东丽公司的シベラス等液晶新品种相继开发成功。

进入 20 世纪 90 年代,液晶聚合物以前所未有的速度发展,美国、日本和西欧竞相致力于液晶聚合物的开发与生产,新的品种和品级不断涌现,应用领域不断扩大。1994 年,美国 Du Pont 公司推出了一种商品名称为 Zenite 的新型热致液晶聚合物,其生产能力为 2 700t/a。日本ポリプラスチックス公司于 1996 年开始运转年产 2 800t 的生产装置,从而使液晶聚合物的生产能力翻了一番。

据统计,1998 年世界上生产热致液晶聚合物的公司已有十几家,总生产能力为 16 800t (表 3-7-1)。1997 年世界热致液晶聚合物的消耗量约为 9 000t,而且以年增长率为 20%~30%的速度发展,预计近 10 年内仍将保持这一发展势头。

表 3-7-1 液晶聚合物的主要生产厂家、商品名称及生产能力

厂 家	商 品 名 称	生产能力, t/a
Amoco Polymers (美国)	Xydar	5 000
Ticona (美国)	Vectra	3 200
Du Pont (美国)	Zenite	3 000
ポリプラスチックス (日本)	ベクトラ スミカス	2 800
住友化纒 (日本)	ーバー	1 000
东レ (日本)	シベラス	1 000
其它 (ユニチカ、三菱化成等)		800
世界总生产能力		16 800

中科院化学研究所于 20 世纪 70 年代首先进行溶致液晶聚合物芳纶树脂的研究。晨光化工研究院、江苏南通合成材料实验厂和上海合成纤维研究所联合进行了芳纶树脂的开发研究,进行批量生产,产品名称芳纶-1414。上海市合成树脂研究所和上海市合成纤维研究所协作,也进行了芳纶树脂的开发研究,进行了批量生产,产品名称芳纶-14。

中科院化学研究所于 1981 年起在国内首先对热致液晶聚合物进行了开发研究。此后,东华大学、华东理工大学、晨光化工研究院等单位均开展了热致液晶聚合物的研究,但尚处于研究开发阶段。

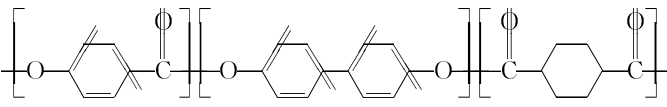
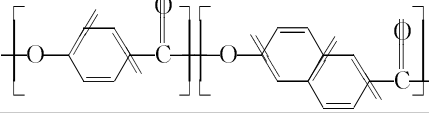
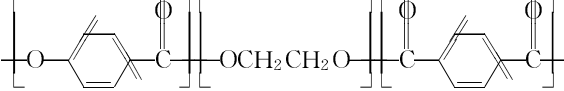
二、液晶聚合物分类

液晶聚合物一般可分为溶致液晶聚合物和热致液晶聚合物两种类型。

溶致液晶聚合物是指在合适的溶剂和一定的浓度范围内而形成的液晶态聚合物。这类聚合物如不在溶剂中溶解就不能形成液晶,其代表品种是 Kevlar。热致液晶聚合物是指在熔融状态下显示液晶性质的聚合物。品种很多,主要有 Xydar、Vectra 和 Ekonol 等。通常所说的液晶聚合物主要是指热致液晶聚合物。

热致液晶聚合物可熔融成型,因而应用领域广,品种多,发展迅速。按其热变形温度又可分为 I 型、II 型和 III 型等三种类型 (表 3-7-2)。

表 3-7-2 热致液晶聚合物的分类

类 型	化 学 结 构	热变形温度,℃	商品名称
I		250~350	Xydar スミカスーパー
II		180~240	Vectra
III		64~230	ノバキエレート ロッドラン

三、液晶聚合物特性

液晶聚合物是在液晶状态下成型而制得的一类特种工程塑料。其主要特性如下:

1) 自增强性 液晶聚合物成型时,分子链在流动方向上取向,从而产生了自身增强的效果,在该方向上具有很高的强度和刚性。不经增强即可达到甚至超过通用工程塑料玻璃纤维增强后的机械强度和刚性。

2) 低线膨胀系数 液晶聚合物有许多品种和品级,但大多数品级的线膨胀系数均较低,大约为 $10^{-5} / ^\circ\text{C}$,为一般塑料的几分之一到十分之一,和金属的数值相当。而碳纤维增强品级的线膨胀系数更低,仅为 $10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 数量级。

3) 成型收缩率小 液晶聚合物的成型收缩率很低,因而制品的尺寸精度高。

4) 成型性优良 由于液晶聚合物在熔融状态下分子相互间的缠绕少,熔融抵抗低,因此,熔体粘度低,成型方便,注射成型的压力仅为普通塑料的几分之一,采用普通的成型机械即可进行加工。

5) 耐热性优异 I 型和 II 型液晶聚合物耐热性优异,能充分满足表面实装用电子零件所要求的焊接条件 ($260\sim 280^\circ\text{C}$, 10s)。

6) 耐化学药品性优异 液晶聚合物的耐化学药品性非常好。几乎所有的有机溶剂都不能溶解它;几乎所有的酸碱均不能侵蚀它。

7) 阻燃性优良 即使不加阻燃剂,液晶聚合物也具有自熄性,极限氧指数约 35%,阻燃性可达 UL94 V-0 级水平。

液晶聚合物的缺点是,由于分子的取向作用,产生了力学性能的各向异性,即在流动方向上力学性能高,而与流动方向成直角的方向(垂直方向)力学性能低。通过加入玻璃纤维或碳纤维改性,可减缓这种各向异性。

溶致液晶聚合物的主要品种为 Kevlar;热致液晶聚合物的主要品种为 Xydar、Vectra 和 スミカスーパー等。

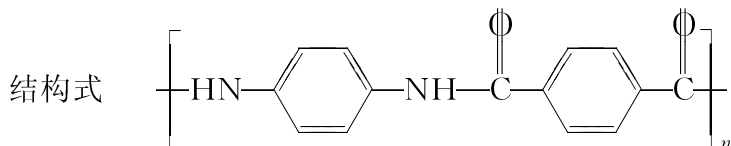
スミカスーパー是日本住友化学公司生产的液晶聚合物的商品名称,以前称作 エコノール (聚对羟基苯甲酸酯),在本书第三篇第五章中已专门论述。本章主要介绍 Kevlar、Xydar 和 Vectra。

第二节 溶致液晶聚合物 Kevlar

中文名称 聚对苯二酰对苯二胺

俗名 芳纶树脂

英文名称 poly-*p*-phenylene terephthalamide

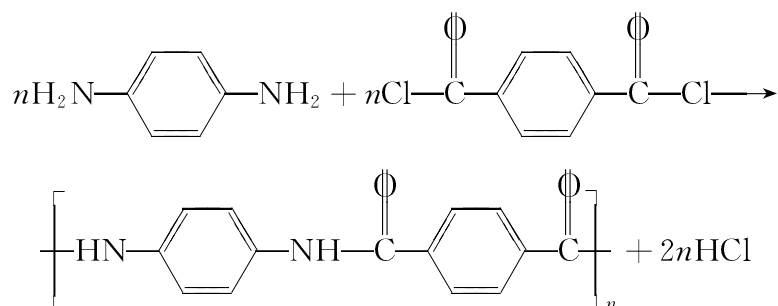


(一) 生产方法

芳纶树脂主要有芳纶-1414 和芳纶-14 两个品种,它们的生产方法分述如下:

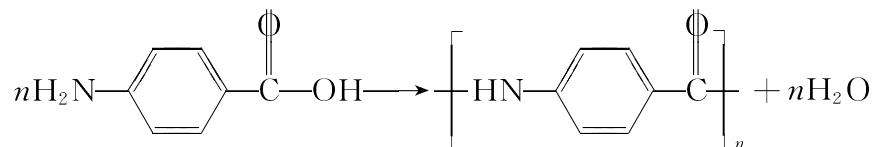
1. 芳纶-1414

以对苯二甲酰氯和对苯二胺为原料,在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中低温缩聚制取。该反应的特点是反应速度很快,生成的聚合物具有高度的对称性和规整性,极难溶于溶剂中,反应初期聚合物就离析出来。为了制得高分子量产品,反应设备必须设有强烈搅拌装置或具有强烈剪切、捏和作用的结构。采用有足够强的剪切作用的双螺杆反应器则更为有效。缩聚产物经脱溶剂处理、水洗、干燥后得芳纶-1414 树脂。反应式如下:



2. 芳纶-14

以对氨基苯甲酸为原料,在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中加热缩聚制取。缩聚产物经脱溶剂处理、水洗、干燥后得芳纶-14 树脂。反应式如下:



(二) 性能

芳纶-1414 树脂外观为淡黄色粉状物,聚合物的特性粘度一般为 4.5~7.0。机械性能和耐热性优异。在 280℃ 经 100h 后,其拉伸强度保持率仍在 85% 以上;在 320℃ 高温下经 100h 后,尚能保持 50% 左右。

用芳纶-1414 树脂制成的纤维强度可达 0.196N/den 以上,超过碳纤维和钢丝。模量为 9.94N/den,是钢丝的 5 倍,而相对密度却只有钢丝的 1.6~1.5。耐高低温性极为优异,在 200℃ 时仍有 0.147N/den 的强度,在 -45℃ 低温下仍保持与室温时相当的韧性。芳纶纤维

的线膨胀系数小,尺寸稳定性优异,耐疲劳,对氧稳定,具有自熄性,能耐酸、碱、盐、液体燃料、润滑油和液压油。98%的浓硫酸能使其溶解。

芳纶树脂还可制成薄膜,其强度高于均苯型聚酰亚胺薄膜 Kapton,并具有优良的柔韧性。

表 3-7-3 示出了美国 Du Pont 公司的 Kevlar 纤维性能。表 3-7-4 示出了 Kevlar 薄膜性能。

表 3-7-3 Kevlar 纤维性能

项 目	Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 149
相对密度	1.44	1.44	1.47
吸湿性,%	4.3	4.3	1.5
拉伸强度,GPa	3.6	3.6	3.4
模量,GPa	83	124~131	172~179
伸长率,%	4.4	2.9	1.9

表 3-7-4 Kevlar 薄膜性能

项 目	数 值	项 目	数 值
拉伸强度,MPa	200	介电常数	7.0
伸长率,%	40~60	介质损耗角正切	0.03
软化温度,℃	280	介电强度,kV/mm	200
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	6×10^{15}		

(三) 成型加工

芳纶-1414 树脂和芳纶-14 树脂现主要用于纺丝。先将芳纶树脂溶解于 98%以上的浓硫酸中,配制成具有各向异性的液晶浆液,然后在纺丝设备上经喷丝、洗涤、高温处理,即可得到高强度、高模量纤维。

(四) 应用领域

芳纶树脂和纤维由于具有高强度、高模量、耐高低温、耐疲劳、尺寸稳定、不易燃、耐化学腐蚀等特点,已成功用于宇航、交通运输、电子通讯等领域。

在宇航领域,用 Kevlar 纤维和环氧树脂等制成的复合材料用作火箭发动机壳体,能大幅度地减轻自重,提高其射程;用 Kevlar 纤维复合材料还可制作飞机的地板材料、雷达罩、整流罩、机体门窗、内装饰材料、尾翼结构材料、座椅及天线骨架等。

在交通运输领域,Kevlar 纤维用于制作汽车轮胎帘线,具有承受负荷高、质量轻、省燃料等特点。Kevlar 纤维还大量用于制作船舶绳索。

在电子通讯领域,Kevlar 纤维可用于制作海底电缆、光通讯电缆的增强骨架材料。

此外,Kevlar 纤维还可用于制作赛艇、船桨、羽毛球拍等体育器材;防弹背心、赛马服等防护材料;以及各种耐高温、耐磨的垫片、刹车片等。

(五) 主要生产厂家及商品名称

1. Du Pont Co.(美国)

商品名称 Kevlar

2. AKZO Plastics BV(荷兰)

商品名称 Twaron

3. 帝人株式会社(日本)

商品名称 Technora

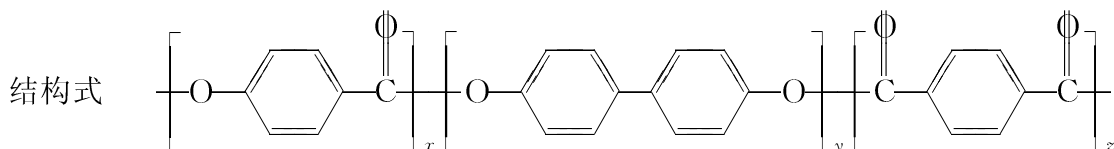
4. CCCP (苏联)

商品名称 Терлон

第三节 热致液晶聚合物 Xydar

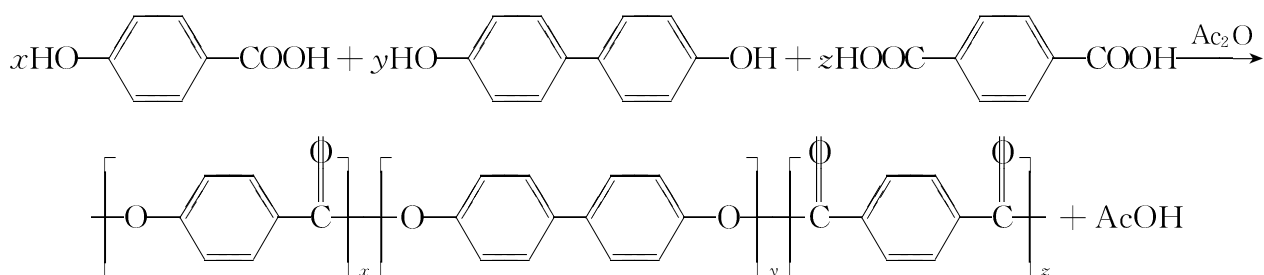
中文名称 共聚芳酯

英文名称 copolymerized aromatic ester



(一) 生产方法

热致液晶聚合物 Xydar 由对苯二甲酸、对羟基苯甲酸和 4,4'-联苯二酚三种单体,在 365℃ 的高温下熔融缩聚制取。由于反应温度高,反应前,对羟基苯甲酸和联苯二酚应先用醋酐乙酰化,然后与对苯二甲酸缩聚,生成预聚体,接着加热至 365℃,完成聚合反应。缩聚反应在真空下进行,直至低分子挥发物都蒸出为止。产物应用适当溶剂萃取,以分离出不挥发物和齐聚物,使聚合物净化。反应式如下:



(二) 性能

1. 力学性能

Xydar 作为一种液晶高分子,其分子链呈刚性,成型时在流动方向上取向,在流动方向上强度很高,显示出纤维增强聚合物的特性。表 3-7-5 示出了 Xydar 主要品级的物理力学性能。

表 3-7-5 Xydar 的物理力学性能

项 目	SRT-300	SRT-500	FC-110	FC-120	FC-130	RC-210	RC-220
相对密度	1.35	1.35	1.70	1.79	1.86	1.60	1.81
吸水率, %			< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01
拉伸强度, MPa	110	112	96	99	73	140	105
拉伸弹性模量, GPa	14.3	14.6	13.2	12.7	11.8	16.2	14.6
弯曲强度, MPa	140	141	140	140	100	160	123
弯曲弹性模量, GPa	12.4	12.4	9.3	9.8	8.8	13.6	12.7
压缩强度, MPa			73	76	49	70	51
压缩弹性模量, GPa			2.95	3.10	3.40	3.30	1.10
冲击强度, kJ/m ²							
缺口	16.6	24.6	8.6	7.5	4.3	10.7	7.0
无缺口	39.1	45.5	58.4	27.3	8.0	61.6	22.5
洛氏硬度 (R)			79	97	82	77	79

如图 3-7-2 所示,Xydar 注射成型制品是由七个不同的取向层组成。最外层是由分子链在流动方向上取向的表层组成,厚度约 0.2~0.3mm;芯层的分子链的取向和表层不同。这样,在表层的影响下显示出的这种强度特性则依成型品的厚度而变化,厚度愈小,则强度和刚性愈大 (表 3-7-6)。

表 3-7-6 Xydar 的力学性能和成型品厚度的关系

项 目	SRT-300			FC-130		
	3.2mm	1.6mm	0.8mm	3.2mm	1.6mm	0.8mm
拉伸强度,MPa	111	156	186	81	91	98
拉伸弹性模量,GPa	20.1	17.1	20.4	13.5	13.9	16.9
弯曲强度,MPa	138	167	208	107	120	127
弯曲弹性模量,GPa	12.7	13.9	21.9	11.0	12.5	12.7

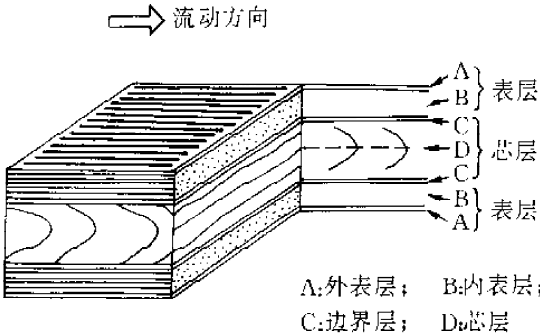


图 3-7-2 Xydar 成型品的表层-芯层结构

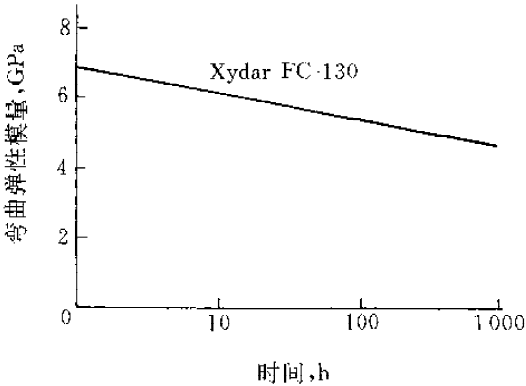


图 3-7-3 Xydar 的弯曲蠕变曲线

Xydar 的耐蠕变性优异,特别是在高温下的蠕变性能与通用工程塑料相比具有明显的优越性。图 3-7-3 示出了 Xydar 在 135℃ 的弯曲蠕变曲线。

2. 热性能

Xydar 由主链呈液晶性的刚性分子链组成,主链之间的分子力大,因此耐热性极为优异,属 I 型液晶聚合物。在目前已商业化的热塑性工程塑料中具有最高的耐热性能 (图 3-7-4)。图 3-7-5 示出了 Xydar 的强度和弹性模量与温度的关系。由图可知,在 200~300℃ 高温领域,Xydar 能保持实用的机械强度和刚性。

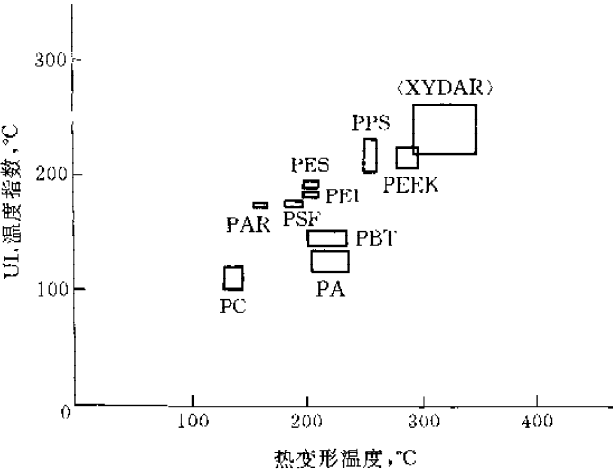


图 3-7-4 Xydar 和其它工程塑料的热变形温度和连续使用温度

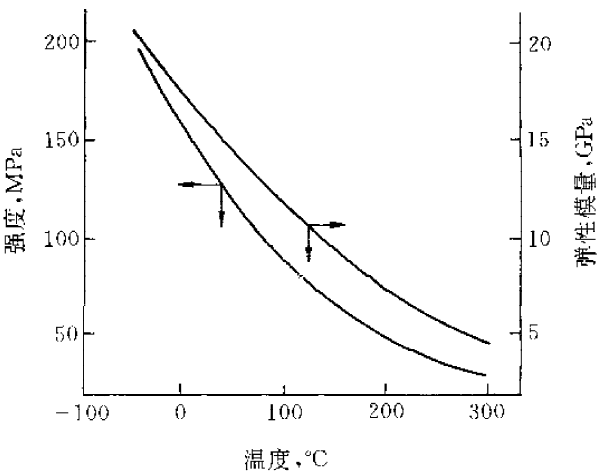


图 3-7-5 Xydar (RC-210) 的强度和弹性模量与温度的关系

图 3-7-6 示出了 Xydar 热老化的温度依存性。由图可知, Xydar 的耐热老化性能极为优异, 在 270℃ 的高温下, 经过一年的热老化后, 其拉伸强度仍能保持初始值的一半左右。

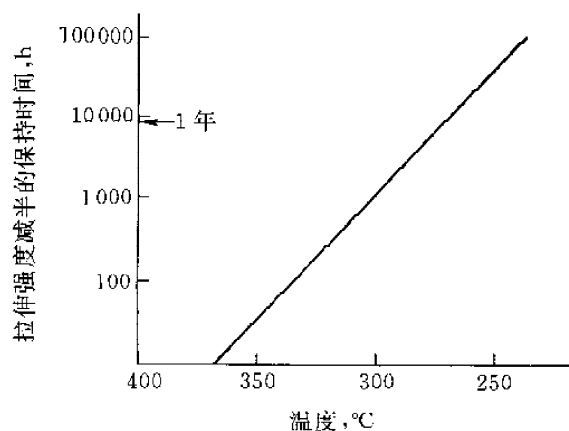


图 3-7-6 Xydar (SRT-300) 热老化的温度依存性

表 3-7-7 示出了 Xydar 主要品级的线膨胀系数和热导率。Xydar 的线膨胀系数相当低, 和金属相近, 因而制品的尺寸精度高, 适合精密成型。

表 3-7-7 Xydar 的线膨胀系数和热导率

品 级	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	热导率, $\text{W} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$
SRT-300	-0.009	0.138
SRT-500	0.16	0.138
FC-110	1.51	0.312
FC-120	1.62	0.351
FC-130	0.90	0.448
RC-210	1.16	0.219
RC-220	0.71	0.419
铝	2.50	
不锈钢	1.08	

3. 阻燃性

Xydar 阻燃性优异, 即使不使用阻燃剂, 它的极限氧指数依品级不同, 也可达 42%~47%, 在工程塑料中是相当高的; 按 UL94 规格, 其阻燃级可达 V-0 级。

将 Xydar 制造的 3mm 厚的板材, 放在 1000℃ 的火焰上烧, 经过 15min 也不会穿孔 (图 3-7-7), 可见 Xydar 的阻燃性、耐热性和绝热性极为优异。

4. 电性能

Xydar 具有优良的电绝缘性能。其介电性能受频率和温度的影响较小。表 3-7-8 示出了 Xydar 主要品级的电性能。



图 3-7-7 Xydar 的耐热阻燃试验

表 3-7-8 Xydar 的电性能

项 目	SRT-300	SRT-500	FC-110	FC-120	FC-130	RC-210	RC-220
介电强度, kV/mm	23.6	25.2	20.1	18.5	37.6	25.2	23.6
耐电弧性, s	186	198	192	193	244	188	148
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$			4.0×10^{15}	4.0×10^{15}	4.0×10^{15}	1.1×10^{16}	5.3×10^{15}
表面电阻率, Ω					1.5×10^{14}		
介电常数							
10^2 Hz	3.56	3.45	4.59	4.91	4.58		
10^4 Hz	3.10	3.08	3.94	4.19	4.27	3.55	3.82
介质损耗角正切							
10^2 Hz	0.0068	0.0075	0.0080	0.0090	0.016		
10^4 Hz	0.041	0.037	0.031	0.031	0.026	0.034	0.028

5. 耐化学药品性

如表 3-7-9 示出的那样, Xydar 对有机溶剂、酸碱、油类和洗涤剂等均有优异的抵抗性。

表 3-7-9 Xydar (SRT-300) 的耐化学药品性

名 称	试 验 条 件	强度保持率, %
水	167d, 82℃	100
醋酸	7d, 回流	100
醋酸乙酯	7d, 回流	97
20%硫酸	30d, 50℃	100
70%硝酸	11d, 23℃	98
37%盐酸	30d, 50℃	100
甲乙酮	7d, 回流	96
异丙醇	7d, 回流	100
三氯乙烯	7d, 50℃	100
洗涤剂	30d, 50℃	100
漂白剂	30d, 50℃	99
10%氢氧化钠	30d, 50℃	95
苯酚	7d, 100℃	100
氯甲烷	30d, 回流	100
煤油	30d, 50℃	100
汽油	30d, 50℃	100
刹车油	30d, 50℃	98
变速器油	30d, 50℃	100
乙二醇	30d, 50℃	100

(三) 成型加工

1. 成型特性

Xydar 在熔融状态下分子链呈规整棒状排列, 分子间缠绕很少, 因而粘度低, 流动性好, 成型方便。图 3-7-8 示出了 Xydar 在 410℃ 温度下的熔融粘度和剪切速率之间的关系, 由图可知, Xydar 的熔融粘度受剪切速率的影响很大。

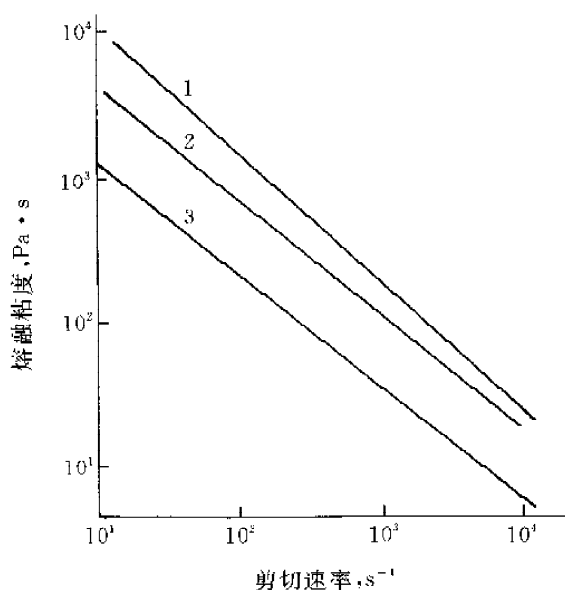


图 3-7-8 Xydar 的熔融粘度与剪切速率的关系

1—FC-110; 2—FC-120; 3—FC-130

如前所述, Xydar 等液晶聚合物的成型品具有各向异性的特点, 在流动方向上机械性能高, 而与流动方向成直角方向上的机械性能低, 这是液晶聚合物的一个主要缺点。表 3-7-10 示出了 Xydar 部分品级机械性能的各向异性。Xydar 的这一缺点, 可通过添加玻璃纤维或碳纤维等措施加以改进。

表 3-7-10 Xydar 机械性能的各向异性

品 级	弯曲强度, MPa		弯曲弹性模量, GPa	
	MD (流动方向)	TD (直角方向)	MD (流动方向)	TD (直角方向)
SRT-300	130	79	12.0	4.3
SRT-500	106	80	10.6	4.1
FSR-315	103	60	12.1	5.1
FC-130	102	56	12.3	5.4

2. 注射成型

注射成型是目前 Xydar 的主要成型方法。

1) 成型机的选择 通常选用螺杆式成型机, 长径比为 20~24, 压缩比为 3。由于成型温度高, 并要求准确控制温度, 故以采用比例积分微分控制为好。为防止喷嘴部位固化, 喷嘴部位的温度必须独立控制。考虑到可能使用加入填充材料的复合材料, 应选用耐磨损的成型机。成型机一次注料量至少是成型机能力的 30%, 最好在 50% 以上。

2) 成型品设计 Xydar 成型品的尺寸和性能, 要受取向的方向和取向的程度所左右, 而取向则由熔融物料在模具内的流动方向和剪切速率的大小所决定。考虑到这些因素, Xydar 在成型时, 有必要对制品和模具进行设计。

Xydar 的成型收缩率虽然小, 但在流动方向和垂直方向的差别较大 (图 3-7-9), 这在成型品设计时必须关注。设计时还应注意成型品厚度的变化、拐角处曲率的选取以及加强筋的设置部位等。熔接部位的强度一般较低, 制品及模具设计时必须充分注意, 特别应避免出现对接型的熔接线, 应力集中部分也不能出现熔接线。

3) 模具设计 Xydar 原料有时含有填充材料, 所以必须选用能经受填充材料磨损的金属材料制造模具。

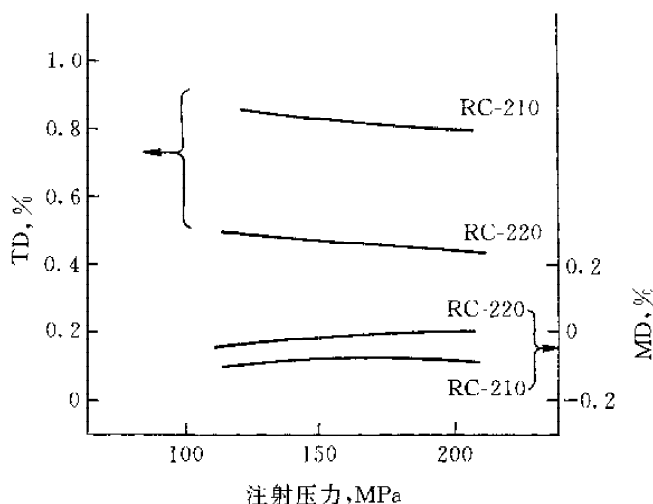


图 3-7-9 Xydar 的成型收缩率(100×100×1(mm),标准成型条件)

通常选用直径为 4~6mm 的圆形主流道。分流道的断面形状可为圆形、半圆形或台型,分流道的长度应尽可能短。

浇口虽然可使用通用形式,但浇口的厚度至少是成型品厚度的 50%以上,浇口的宽度至少是成型品厚度的 2 倍。在选择浇口位置时,应尽可能避免产生熔接线,设计时还应考虑不产生应力集中部位。

模具的加热、冷却,可采用热油循环方式或电加热方式。由于热油的温度高,采用热油循环加热时应充分注意漏油问题。采用电加热方式时,一般将电热对分别安装在模具的两半上,并应注意使接合面的温度均匀。

4) 颗粒的预干燥 虽然 Xydar 的吸湿性不大,但它属于聚酯系材料,而且成型温度高,所以成型时原料颗粒必须预干燥。通常在 150℃下干燥 8h 即可。如果使用除湿干燥机,这一时间可缩短。另外,为了防止成型过程中吸湿,有必要使用料斗干燥器。

5) 注射成型条件 表 3-7-11 示出了 Xydar 的注射成型工艺条件。喷嘴部位的加热温度最好单独控制。模具温度则依树脂的流动性、模具设计及成型品的性能要求等而变,温度范围通常为 80~260℃。为了缩短成型周期或防止溢料,可采用较低的模具温度;在有熔接线的场合或对制品表面光泽要求较高时,可采用较高的模具温度。

表 3-7-11 Xydar 的注射成型工艺条件

项 目	FC-110		FC-130	
	小型机	中型机	小型机	中型机
料筒温度,℃				
后部	350	350	345	345
中部	360	360	355	355
前部	380	385	370	370
喷嘴温度,℃	380	390	375	370
模具温度,℃	250	100	250	100
注射压力,MPa	70~100	70~100	70~100	70~100
成型周期,s				
注射	6.5	6.5	6.5	6.5
冷却	15.5	9.5	15.5	10.5
螺杆转速,r/min	98	98	98	98

因 Xydar 的固化速度快,所以在成型品有熔接线的场合,或成型薄壁制品的场合,有必要采用较快的注射速度。图 3-7-10 示出了 Xydar 的零件厚度和流动长度的关系。

由于成型温度高,如果树脂在成型温度下长时间置放在料筒内,将会老化。一般在成型机停止运转时,料筒温度应降低至 250℃ 以下,料筒内残留的树脂应全部清除干净。

6) 回收再生物料的利用 Xydar 回收再生物料的性能只有少许降低,所以能多次回收再生使用,回收再生物料的每次加入量,一般不应超过总加入量的 25%。

(四) 应用领域

Xydar 主要用于电子电器、机械等领域。

1. 电子电器

电子电器是 Xydar 最主要的应用领域。Xydar 以其低熔融粘度,最小的成型收缩率,高温下优良的力学性能和电性能,以及对几乎所有化学药品的惰性优异特性,使其成为精密、小型及复杂电子电器零件的首选材料,被广泛用于制造电气接插件、线圈绕线管、继电器零件、电位器等。

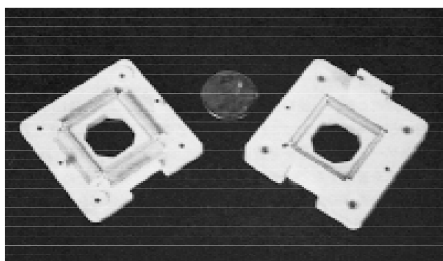


图 3-7-11 Xydar 制造的集成电路连接器

另外,利用它的耐热性、耐焊锡性和电气绝缘性,可用于制造表面实装用电子零件及各种连接器等;利用它的耐热性和对高频电磁波的透明性,可用于制造高频电子食品加热器用容器;利用它的低线膨胀系数、熔融流动性以及对元件和引线框的密着性,可用作电子封装材料;利用它的耐热性、强度、刚性及电气绝缘性,可用于制造电动机零件等。

图 3-7-11~3-7-13 分别示出了 Xydar 制造的集成电路连接器、线圈绕线管和电动机零件。

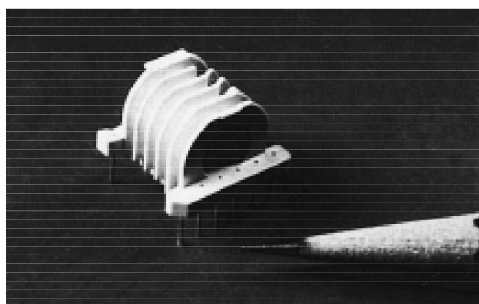


图 3-7-12 Xydar 制造的线圈绕线管

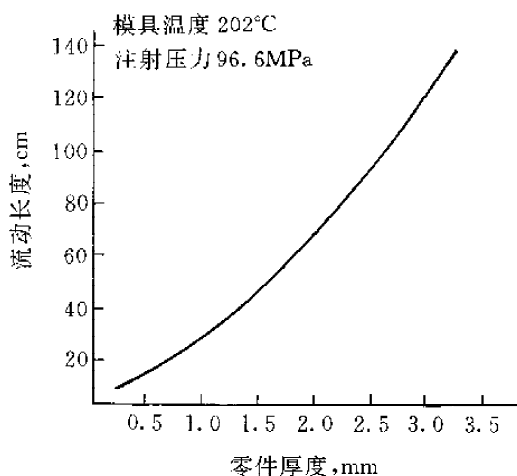


图 3-7-10 Xydar 注射成型时的零件厚度和流动长度的关系

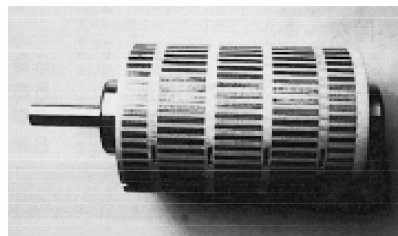


图 3-7-13 Xydar 制造的电动机零件

2. 机械

在机械设备和 OA 机器领域, Xydar 可用于制造蒸馏塔的填充材料,食品机械的输送带,各种泵体零件,复印机的轴承和分离爪,只读光盘驱动器和印刷机零件等。

图 3-7-14 示出了用 Xydar 制造的氯灭菌塔的填充材料。主要利用了 Xydar 的耐化学药品性、耐热性和熔融流动性等特点。

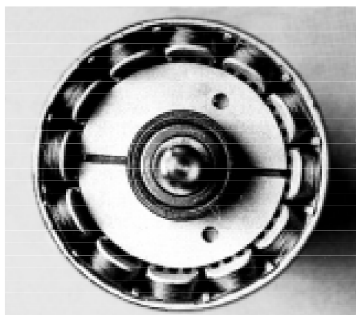


图 3-7-14 Xydar 制造的氯灭菌塔的填充材料

3. 其它

在汽车领域, Xydar 可用于制造发动机周围的各种零件以及车灯壳体等。

利用 Xydar 的阻尼特性, 可用于制造扬声器振动板、CD 传感器和吊索部件等。

Xydar 经熔融挤出成型制得的薄膜, 用于食品包装, 具有优良的阻氧和防潮性能, 保质期可达一年以上。Xydar 薄膜还可用作发热线的被覆膜、热敏复印机用薄膜、柔性印刷电路配线板、渗透膜、磁带带基、耐高温电容器的介质及真空喷涂功能膜等。

Amoco 公司开发成功的 Xydar 330 新品级液晶聚合物, 在 132℃、7MPa 和 30min 消毒条件下可重复 600 次以上, 符合医药产品消毒的要求, 可用于制造医疗器皿和手术器械等。

Xydar 具有极为优异的耐热性和阻燃性, 作为宇航用轻量化材料正在积极开发之中。

(五) 主要生产厂家及商品名称

1. Dartco Manufacturing Inc. (美国)

商品名称 Xydar

2. Amoco Polymers Co. (美国)

商品名称 Xydar

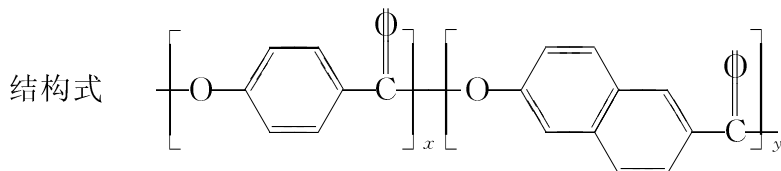
3. 日本石油化学株式会社

商品名称 ザイダー

第四节 热致液晶聚合物 Vectra

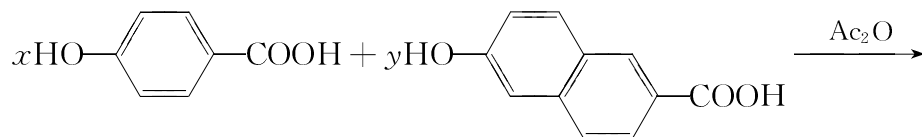
中文名称 共聚芳酯 (含萘化合物)

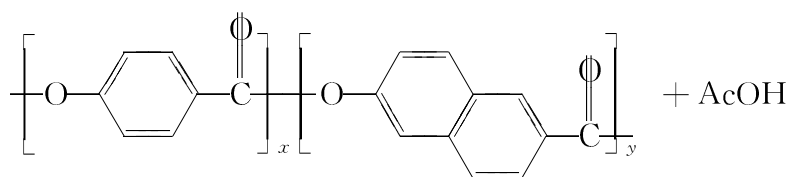
英文名称 copolymerized aromatic ester (containing naphthalene compound)



(一) 生产方法

由对羟基苯甲酸和 2-羟基-6-萘酸在醋酐存在下, 首先进行酯化反应, 然后慢慢升温至 150~310℃, 完成缩聚反应。反应时间一般为 3~5h。缩聚反应在真空下进行, 直至低分子挥发物都蒸出为止。反应产物用适当溶剂萃取, 以分离出不挥发物和齐聚物, 使聚合物净化。反应式如下:





(二) 性能

和 Xydar 相似, Vectra 在成型时, 分子链沿流动方向取向, 因而具有优异的机械性能和耐热性。表 3-7-12 示出了 Vectra 主要品级的性能。

表 3-7-12 Vectra 的性能

项 目	A950 (无填充)	A130 (30%玻纤)	A230 (30%碳纤维)	A410 (25%玻纤 25%矿物质)	A540 (40%矿物质)	A625 (25%石墨)
相对密度	1.40	1.62	1.49	1.84	1.77	1.54
吸水率, %						
23℃, 水中, 平衡	0.08	0.05	0.10	0.04	0.06	
23℃, 50%RH, 平衡	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04	
拉伸强度, MPa	210	215	205	175	165	165
伸长率, %	3.0	2.2	1.5	2.1	4.5	6.0
拉伸弹性模量, GPa	10	18	30	21	16	11
弯曲强度, MPa	155	255	270	230	180	150
弯曲弹性模量, GPa	9	15	26	18	14	11
剪切强度, MPa	100	86	94		79	
冲击强度 (缺口), J/m	440	140	70	90	110	130
洛氏硬度 (M)	60					
热变形温度 (1.82MPa), °C	180	230	220	230	190	185
极限氧指数, %	35	36				
阻燃性 (UL94)						
0.8mm	V-0	V-0				
1.6mm	V-0	V-0		V-0		
3.2mm	V-0	V-0		V-0		

1. 力学性能

Vectra 作为一种液晶聚合物, 成型时在流动方向上取向, 产生自增强作用, 无填充品级 A950 的拉伸强度和弹性模量值相当高 (见表 3-7-12), 是通用工程塑料的 3 倍左右, 冲击强度与聚碳酸酯相近。

加入玻璃纤维后, 弹性模量值更大, 特别是加入碳纤维的 A230, 拉伸弹性模量高达 30GPa, 已达到铝弹性模量值的一半左右, 比模量则和铝相当。但是, 加入玻璃纤维或碳纤维后, 其拉伸强度与未填充相比变化不大, 这是因为填充材料具有阻碍表层强取向层生成的作用, 其增强效果在一定程度上被抵消。基于同样的理由, 填充材料的冲击强度与未填充相比有明显下降。

和 Xydar 相似, Vectra 成型品的力学性能也呈现出明显的各向异性, 而加入玻璃纤维或矿物质后, 这种各向异性变小 (表 3-7-13)。

表 3-7-13 Vectra 力学性能的各向异性

项	目	A950 (无填充)	A130 (60%玻纤)	A540 (40%矿物质)
弯曲强度, MPa	流动方向	144	195	140
	直角方向	54	92	67
	比 值	2.7	2.1	2.1
弯曲弹性模量, GPa	流动方向	10.6	13.7	12.9
	直角方向	2.6	4.7	4.1
	比 值	4.1	2.9	3.1

2. 热性能

Vectra 耐热性优异, 属 II 型液晶聚合物。其主要品级的热变形温度为 $180\sim 230^{\circ}\text{C}$, 其制品可在高温领域使用。

Vectra 还具有优异的耐焊锡性。A130 品级在 260°C 的焊锡中可经受 10s 时间的完全浸渍。

Vectra 线膨胀系数低, 这是它的主要特点之一。表 3-7-14 示出了 Vectra 部分品级的线膨胀系数。从表中可知, 线膨胀系数也有各向异性, 一般在流动方向上的线膨胀系数与直角方向相比, 显示出较小的数值。加入碳纤维的 A230 的线膨胀系数, 在两方向上的总和仅为 $1.0 \times 10^{-5} /^{\circ}\text{C}$, 作为塑料, 这是很低的数值, 和不锈钢等金属材料相当, 因而制品的尺寸精度高, 适合精密成型。

表 3-7-14 Vectra 的线膨胀系数

品 级	方 向	数值, $\times 10^{-5} /^{\circ}\text{C}$			
		35~50 $^{\circ}\text{C}$	50~100 $^{\circ}\text{C}$	100~150 $^{\circ}\text{C}$	150~200 $^{\circ}\text{C}$
A950	流动方向	-0.5	-0.9	-1.2	-1.2
	直角方向	2.8	3.6	4.6	4.5
A130	流动方向	2.2	1.6	1.4	0.2
	直角方向	1.4	1.2	1.1	-0.2
A230	流动方向	0.2	-0.1	0.1	-0.5
	直角方向	0.8	0.6	0.7	1.4
A540	流动方向	1.0	1.0	0.6	-0.4
	直角方向	2.3	2.8	3.2	2.6

〔注〕试片: $80 \times 80 \times 2$ (mm) 平板。

3. 阻燃性

Vectra 阻燃性优异, 如表 3-7-12 所示, 即使不加阻燃剂, 其主要品级的阻燃性也可达到 UL94 V-0 级水平。另外, Vectra A950 的极限氧指数为 35%, 这在工程塑料中也处于较高水平。

4. 电性能

表 3-7-15 示出了 Vectra 主要品级的电性能。除了耐漏电痕迹性稍低外, 其它电性能优良。特别是制品厚度薄时, 介电强度大。例如, 厚度为 0.8mm 的 A950, 介电强度可高达

59kV/mm,适用于制造薄壁且对绝缘性能有较高要求的电气零件。

表 3-7-15 Vectra 主要品级的电性能

项 目	A950 (无填充)	A130 (30%玻纤)	A540 (40%矿物)
介电常数 10 ³ Hz	2.6	2.9	3.3
10 ⁶ Hz	3.6	3.9	3.9
介质损耗角正切 10 ³ Hz	0.004	0.003	0.003
10 ⁶ Hz	0.014	0.016	0.012
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	6×10^{16}	3×10^{16}	3×10^{16}
表面电阻率, Ω	2×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}
介电强度, kV/mm			
厚度 3mm	21	23	25
厚度 1.5mm	39	43	37
厚度 0.8mm	59		
耐电弧性, s	137	137	163
耐漏电起痕指数, V	160	160	175

5. 耐化学药品性

表 3-7-16、3-7-17 分别示出了 Vectra A950 的耐无机药品性和耐有机药品性。除极个别的特殊化学药品或极端高的温度下,发生溶解或老化外, Vectra A950 对包括酸、碱在内的几乎所有化学药品均有优异的抵抗性。

表 3-7-16 Vectra A950 的耐无机药品性(浸渍 30d)

药 品 名 称	温度, °C	评 价
10%铬酸	23	A
	88	A
70%铬酸	23	A
	88	A
	121	B
37%盐酸	23	A
	88	A
5%硫酸	23	A
	66	A
37%硫酸	23	A
	66	A
70%硫酸	23	A
	66	A
	190	A
90%硫酸	23	A
	66	A
	190	B
80%硅酸	104	A
100%醋酸	118	A

(续表)

药 品 名 称	温度,℃	评 价
10%氢氧化钠	23	A
	88	A
50%氢氧化钠	23	A
	88	B
5%次氯酸钠	23	A
20%次氯酸钠	88	A
化学镍电镀液	23	A
	88	A
水	110	A
	150	B
	200	C

註] A: 机械性能降低率在 5% 以内, 质量及尺寸变化率在 2% 以内; B: 超过上述程度的变化; C: 不可使用。

表 3-7-17 Vectra A950 的耐有机药品性(浸渍 30d)

药 品 名 称	温度,℃	评 价
丙酮	52	A
甲醇	52	A
乙醇	52	A
二氯甲烷	66	A
三氯乙烷	66	A
硝基苯	66	A
硝化甘油	66	A
醋酸乙酯	77	A
戊氟苯酚	60	C
碳酸二苯酯	250	C
二苯胺	66	A
乙二胺	100	C
汽油	50	A
柴油燃料	50	A
电动机油 (10W-30)	50	A
制动油	50	A
变速器油	50	A
汽车用不冻液	50	A
液压油	50	A
氟利昂	25	A

註] A、B、C 的评价同表 3-7-16。

(三) 成型加工

1. 成型特性

和 Xydar 相似, Vectra 也具有液晶性质, 在熔融状态下分子间缠绕少, 粘度低, 流动性好。所不同的是, Vectra 的成型温度低于 Xydar, 因而成型性能更好。

Vectra 的熔体粘度对剪切速率的曲线呈直线下降趋势, 接近典型的聚乙烯、聚丙烯剪切速率曲线。图 3-7-15 示出了 Vectra A950 的熔体粘度与剪切速率的关系。图 3-7-16 示

出了 Vectra A130 的熔体流动性与注射压力的关系。利用液晶聚合物 Vectra 优良的熔体流动性,可进行大型超薄型制品在低压下的成型。

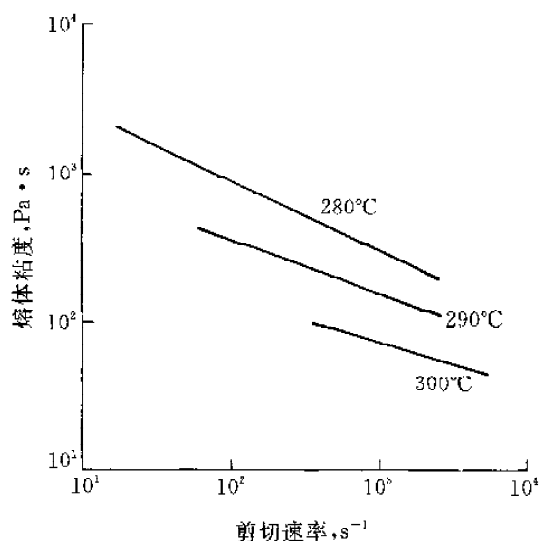


图 3-7-15 Vectra A950 的熔体粘度与剪切速率的关系

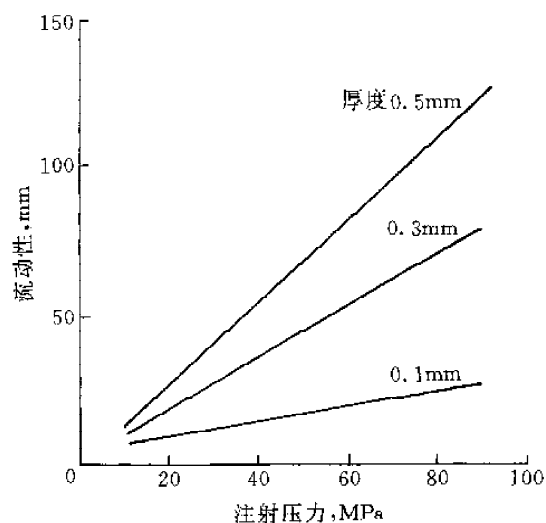


图 3-7-16 Vectra A130 的熔体流动性与注射压力的关系

Vectra 的吸湿尺寸变化极小,图 3-7-17 示出了 Vectra A130 与 40%玻璃纤维增强 PPS 在 95%RH、70°C 的条件下,经过 500h 后的尺寸变化情况。由图可知,A130 的吸湿尺寸变化率仅是 PPS 的 1/4。

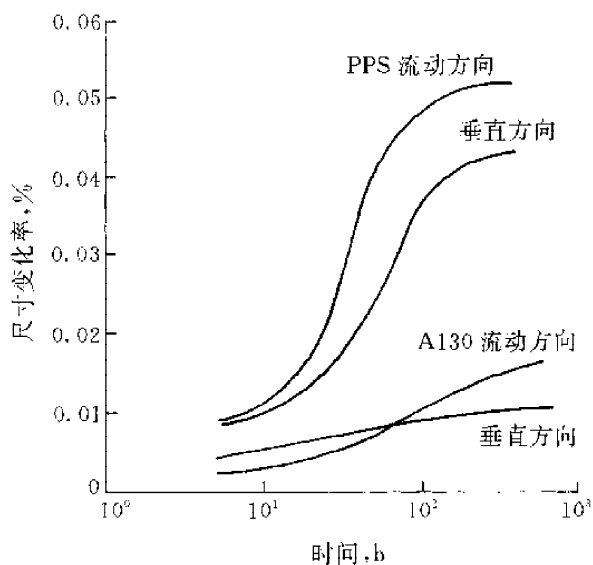


图 3-7-17 Vectra A130 与 PPS 的吸湿尺寸变化率

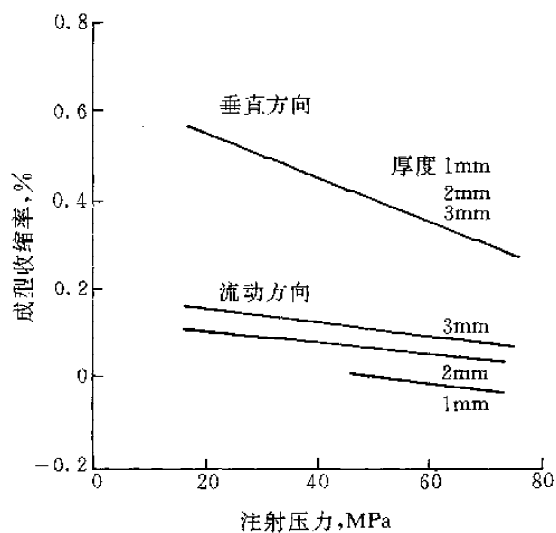


图 3-7-18 Vectra A130 的成型收缩率

Vectra 在熔融状态时,分子链呈刚直伸长状,固化后仍然保持这种状态,因此其成型收缩率很小。图 3-7-18 示出了 Vectra A130 的成型收缩率。

2. 注射成型

注射成型是 Vectra 的主要成型方法。成型设备采用螺杆式注射成型机。

1) 预干燥 Vectra 的吸湿性不大,A950 在 23°C, 50%RH 条件下,平衡吸水率仅为 0.03%。但它是聚酯系材料,为了防止成型时发生水解导致分子量下降,成型前必须对颗粒

料进行预干燥。预干燥条件为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，4h 以上。为防止成型过程中吸湿，以使用料斗干燥器为好。

2) 模具设计 Vectra 成型品的性能，一般为其自身和填充材料的取向的方向和取向的程度所支配，而这种取向又是由材料在流动时的剪切力所引起的。因此，应根据制品的性能要求，考虑材料在模腔内的流动状况，进行模具设计。

由于在熔接线部位 Vectra 的强度较低，所以在模具设计上应尽量避免产生熔接线。

模具设计中的浇口设计特别重要，Vectra 熔融材料的膨胀性非常小，如果浇口设计不合适，熔融材料在模腔内会产生脱模现象，因此应设置足够大的浇口，使熔融材料流入模腔和壁面接触的同时，又能源源不断扩展下去。浇口的厚度应为成型品厚度的 $75\%\sim 100\%$ ，浇口的宽度至少和浇口的厚度相等。如果实用上不可能使用这样的浇口尺寸时，可考虑在浇口附近设置型芯，以防止熔融材料的脱模。通常在 Vectra 成型时多采用扇形浇口。

3) 注射成型条件 表 3-7-18 示出了 Vectra 注射成型的料筒、喷嘴和材料温度。市售的通用型注射成型机无需改装即可用来成型。

表 3-7-18 Vectra 注射成型的料筒、喷嘴和材料温度

项 目	一 般 品 级	C130 30%玻纤增强)
料筒温度, $^{\circ}\text{C}$		
后部	285~290	315~320
中部	285~290	320~330
前部	285~290	320~330
喷嘴温度, $^{\circ}\text{C}$	290~300	320~330
材料温度, $^{\circ}\text{C}$	290~300	320~330

模具温度可控制在 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 较宽的范围内，一般为 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。模具温度低，对缩短成型周期，防止产生溢料、气孔有利；模具温度高，对提高制品精度，减缩熔接线，消除充模不足等有利。

注射压力依材料的品级、制品形状及模具设计等而变化，但是，由于 Vectra 的熔融粘度很低，因此其成型压力比一般的热塑性树脂还低。开始时在低压下成型，以后慢慢升高压力是一种可取的成型方法。大部分成型品的注射压力为 $15\sim 45\text{MPa}$ 。

用注射成型机成型 Vectra 之前，如果使用了另外的材料，而这种材料在 Vectra 成型温度范围内又是稳定的，可不经处理向料筒内送入 Vectra；而如果这种材料在 Vectra 成型温度范围是不稳定的，或粘度非常高，这时可首先用聚丙烯或高密度聚乙烯扫线，此后，再将料筒温度升至 Vectra 成型温度。

当注射成型机停止运转时，如果下次成型的材料仍是 Vectra，则不必扫线；如果下次成型的是另外的材料，则应在停止料筒加热之前，用聚丙烯或高密度聚乙烯扫线。

4) 再生材料的利用

与 Xydar 相比，Vectra 的成型温度较低。在规定的成型温度下，物料具有优良的热稳定性，可多次回收再生使用。表 3-7-19 示出了第五次回收再生物料（新材料一次，100%回收再生物料 4 次）的性能保持率。由表可知，Vectra 经过五次反复再生使用，它的机械强度和弹性模量仍能维持初期值的 $80\%\sim 100\%$ 。A950 的缺口冲击强度经过 5 次反复再生使用保持不变，而加入玻璃纤维的 A130 则降低至初始值的一半，这是因为玻璃纤维再生时损

失较大的缘故。另外,反复再生时,成型品的颜色会变深。

表 3-7-19 Vectra 5 次再生料的性能保持率

项 目	A950	A130
拉伸强度,MPa	85	80
拉伸弹性模量,GPa	85	92
伸长率,%	100	100
弯曲强度,MPa	91	88
弯曲弹性模量,GPa	92	98
冲击强度 (缺口),J/m	100	50

注] 使用 100%再生物料。

实际使用时,再生材料的用量一般不超过材料总用量的 25%,这样,对成型品的性能影响甚少,而且可防止颜色变化。

(四) 应用领域

1. 电子电器

电子电器是 Vectra 的主要应用领域,约占整个用途的 80%以上。以下是部分应用实例。

1) 连接器 近年来,电子电器零件日益向小型化方向发展。连接器是常用的电子零件,对它的要求是细间距化并能适应表面实装要求。作为 II 型液晶聚合物的 Vectra,具有良好的熔体流动性,能薄壁成型,并兼具刚性、耐热性和尺寸稳定性,是细间距化连接器的理想材料。图 3-7-19 示出了 Vectra 制造的细间距多极连接器。

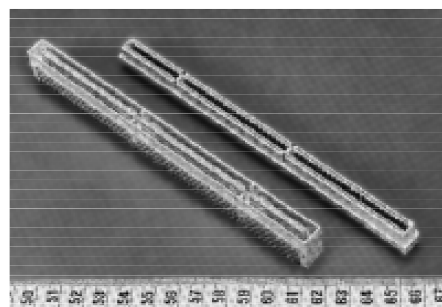


图 3-7-19 Vectra 制造的细间距多极连接器

2) 线圈绕线管 近年来,线圈绕线管向薄型化方向发展。Vectra 具有优异的熔体流动性,适合制造薄型制品。而且它还兼备高刚性、高耐热性和高介电强度等特点。用它取代热塑性工程塑料或酚醛树脂制造线圈绕线管的实例正在增加。

3) 继电器零件 随着电话交换机的普及和移动电话需要量的增加,通讯用继电器零件的需要量近年显著增长。特别是机身和底座等继电器零件正在向小型化、薄壁化方向发展,对材料的要求是应具有高熔体流动性和低释气性。采用 PBT 或 PPS 制造这种继电器零件时,如果成型温度比标准条件稍高,包在成型品中的气体量会急速增加。当继电器工作时,由于放热会释放出气体,从而引起接点腐蚀。而 Vectra 等液晶聚合物的释气性极低,因而它正在取代 PBT 或 PPS 制造继电器零件。

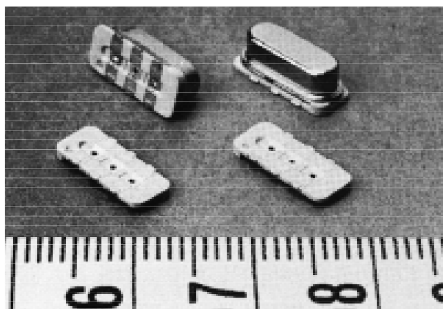


图 3-7-20 Vectra 制造的晶体振荡基座

4) 间歇式开关 对间歇式开关的要求是薄型化并能进行表面实装。材料应具有高熔体流动性、耐热性和耐焊锡性。Vectra A130 和 A410 能在 260℃ 的焊锡中经受 10 秒钟时间的完全浸渍;C130 则能在 280℃ 的焊锡中经受 10 秒钟时间的完全浸渍。Vectra 又具有极好的熔体流动性,因此非常适合制造这种间歇式开关。

5) 晶体振荡基座 图 3-7-20 示出了用 Vectra 电镀品级和耐热品级制造的晶体振荡基座。主要利用了 Vec-

tra 的尺寸稳定性、电气绝缘性、优良的电镀性和良好的成型性等特点。

2. 机械

利用 Vectra 优异的耐化学药品性能,可用于制造化工厂吸收塔的填料,以代替以往使用的陶瓷和耐腐蚀、耐热的镍基合金。

Vectra 添加石墨的 A625 品级,具有优良的高温耐磨性、润滑性、尺寸稳定性和熔体流动性,可用于制造精密薄型的齿轮、套筒等零件。

Vectra 还用于制造导杆、筛孔过滤器等机械设备的零部件。

图 3-7-21 示出了用 Vectra 制造的导杆。主要利用了 Vectra 的高尺寸精度、低线膨胀系数、高强度、高刚性和良好的熔体流动性等特点。

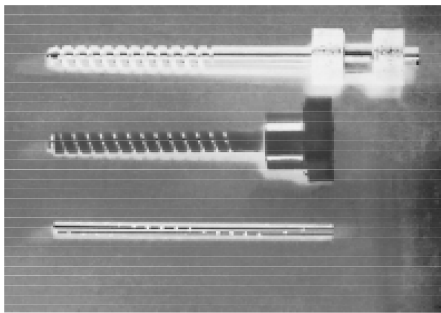


图 3-7-21 Vectra 制造的导杆

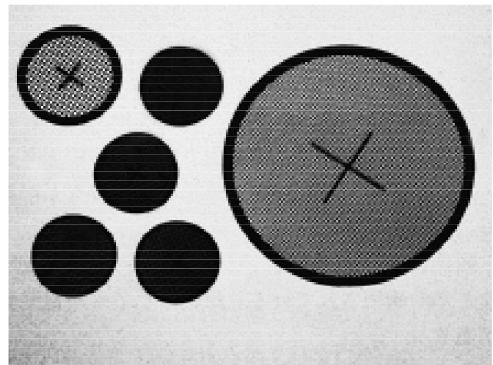


图 3-7-22 Vectra 制造的筛孔过滤器

图 3-7-22 示出了用 Vectra 制造的筛孔过滤器。主要利用了 Vectra 优异的耐热性、高尺寸精度、高强度、高刚性和良好的熔体流动性等特点。

在 OA 机器领域,利用 Vectra 的刚性和阻尼特性,可用于制造扬声器振动板、CD 拾音器及印刷机零件等。

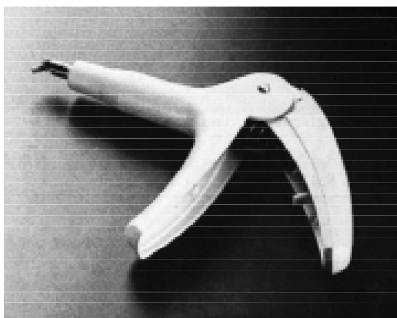


图 3-7-23 Vectra 制造的齿科用洗净器

Vectra 的线膨胀系数极低,和金属铝处于同等水平,又具有相当高的强度和刚性,可用它代替金属铝或陶瓷制造电子数据显示器的底盘。

3. 其它

Vectra 还可用于制造食品加热用容器、齿科用洗净器、吊索缆绳,以及用作薄膜和纤维等。

图 3-7-23 示出了用 Vectra 制造的齿科用洗净器。主要利用了 Vectra 的刚性、尺寸精度、耐化学药品性和成型性等特点。

(五) 主要生产厂家及商品名称

1. Ticona Co. (美国)

商品名称 Vectra

2. Celanese Hoechst Co. (美国)

商品名称 Vectra

3. ポリプラスチック株式会社(日本)

商品名称 ベクトラ

第五节 改性和新型液晶聚合物

近年来,液晶聚合物以惊人的速度发展,新品种、新品级不断涌现。它们大多为Ⅰ型和Ⅱ型液晶聚合物,热变形温度一般在 240~270℃ 范围内。

液晶聚合物合金更是生产厂家开发研究的重点。它们主要是由液晶聚合物和热塑性树脂组成的合金。从液晶聚合物角度看,液晶聚合物的价格比通常的热塑性树脂高许多,通过与适当数量的热塑性树脂共混,在不降低其性能或稍许降低其某些性能的情况下,可以达到降低成本的目的;而从热塑性树脂方面来看,则可充分利用液晶聚合物一系列独特优异性能,使其高性能化,并同时达到改善成型加工性能的目的。

一、新型液晶聚合物

(一) Xydar 500/600 系列

Xydar 500 /600 系列是日本石油化学公司开发成功的低成本液晶聚合物新品级。有 40% 玻璃纤维增强的 G540、G640 以及无机物填充的 G665 3 个品级。G540 和 G640 具有优异的尺寸稳定性,刚性高,熔接强度与通用级 Xydar 相比有较大程度改进,耐焊锡性优异(表 3-7-20)。

表 3-7-20 Xydar 500/600 系列的性能

项 目	G540	G640
相对密度	1.70	1.70
拉伸强度,MPa	149	133
伸长率,%	1.5	1.1
拉伸弹性模量,GPa	20.3	22.1
弯曲强度,MPa	189	159
冲击强度(缺口),J/m	370	240
热变形温度(1.82MPa),℃	240	240
成型收缩率,%		
MD	0.13	0.08
TD	1.42	1.57
焊锡耐热性(浸渍时间 60s),℃	280	280

(二) 东丽 LC 系列

LC 系列液晶聚合物是日本东丽公司开发的具有优异熔体流动性和耐热性的新品级。适用于成型薄壁制品。由于使用了价格较低的单体,降低了成本。表 3-7-21 示出了它的主要性能。

表 3-7-21 东丽 LC 系列液晶聚合物的性能

项 目	LC201G30	LC301G30
玻纤含量,%	30	30
相对密度	1.61	1.61
拉伸强度,MPa	150	180
伸长率,%	4.5	4.7
弯曲强度,MPa	210	210
弯曲弹性模量,GPa	14.0	14.5
冲击强度(缺口),J/m	100	90
热变形温度(1.82MPa),℃	259	272

(三) 三菱瓦斯 N/D 系列

日本三菱瓦斯化学公司以 2,6-萘二甲酸为原料制得了 N/D 系列液晶聚合物。和聚酯系液晶聚合物相比, N 系列的熔体流动性更好, 而 D 系列的耐热性优良, 它们均具有优异的耐蠕变性、耐疲劳性和耐加水分解性。表 3-7-22 示出了它们的主要性能。

表 3-7-22 三菱瓦斯 N/D 系列液晶聚合物的性能

项 目	N-1030G	D-1030G
玻纤含量, %	30	30
相对密度	1.59	1.61
拉伸强度, MPa	146	183
伸长率, %	2.1	1.6
拉伸弹性模量, GPa	13.5	17.8
弯曲强度, MPa	156	195
弯曲弹性模量, GPa	9.6	12.4
冲击强度 (缺口), J/m	90	70
热变形温度 (4.82MPa), °C	259	246

(四) Vectra E 系列

日本ポリプラスチック公司为适应电子电器零件小型化、薄壁化而开发成功的 Vectra E 系列液晶聚合物, 具有优异的耐热性和熔体流动性, 机械强度和 I 型液晶聚合物 Xydar G330、スミカスーパー E6008 相当。

(五) 易脱模品级

液晶聚合物成型收缩率小, 固化速度很快, 一般情况下, 只要模具设计合适, 脱模应不成问题。但是, 最近成型品日益向小型、薄壁、精密方向发展, 脱模性就显得非常重要, 是影响成型周期的一个重要因素。为此, 日本石油化学公司开发成功了易脱模品级 Xydar G330, 脱模阻力仅为原来相应品级的一半。

(六) 低翘曲品级

由于液晶聚合物有各向异性, 所以成型品易发生翘曲。作为低翘曲品级的 Xydar M450 和 MG450 (含有粉状无机填充材料), 用于 OA 机器或精密机械零件领域。Xydar G540 和 G640, 是玻璃纤维增强新品级, 对各向异性有抑制作用, 它们成型品的内翘曲量比 Xydar G330 低 40% 左右。

(七) 高润滑品级

日本石油化学公司开发了各种高润滑品级。例如, Xydar CX-583 是作为硬质材料使用的高润滑品级, 因不含玻璃纤维或碳纤维, 不会损伤对磨材料, 在高温下也具有和常温一样的耐磨性, 是一种可连续使用并具有优异润滑特性的材料; Xydar CX-1082 及 CX-1090 是作为软质材料使用的高润滑品级, 尺寸稳定性极好, 因不会产生缩孔和毛边, 适用于制造 OA 机器的精密滑动零件。

二、液晶聚合物合金

高分子材料通过添加各种填充物其性能可以得到很大改善, 这已是众所周知的事实。特别是填充物短切玻璃纤维, 价格便宜, 加入到塑料中可大幅度提高强度、刚性和耐热性, 但

与此同时也带来许多负面影响,例如:加大了成型加工机械的磨损;磨损的金属粉降低了成型品的品质;增加熔体粘度引起了能量消耗增大;以及为了降低粘度而不得不升高温度所引起的聚合物分解等。

在热塑性树脂中加入液晶聚合物,则不会发生上述种种负面影响而达到增强的目的。即可利用液晶聚合物在成型加工中的取向性所带来的自增强作用,使聚合物合金增强。这种自增强效果和玻璃纤维增强效果是相当接近的。

近年来,生产液晶聚合物的厂家加大了液晶聚合物合金的研究力度,推出了许多液晶聚合物合金品种。主要有 PA LCP、PC LCP、PES LCP、PBT LCP、POM LCP、PAR / LCP、PPS LCP、PEEK LCP、PEI LCP 和 PCTFE LCP 等。

(一) PES/LCP 合金

将聚醚砜和聚酯系液晶聚合物 (Vectra 等)加入到单螺杆或双螺杆挤出机中,经熔融共混后再经切粒,即可得到 PES LCP 合金粒料。

表 3-7-23 示出了 PES 及 PES LCP 合金 (LCP 30%)的力学性能。由表可知,在 PES 中添加 LCP,其机械强度和弹性模量增长近一倍,但伸长率则大幅度地降低。这是因为,作为岛相存在的 LCP 呈高度纤维状取向的缘故。

表 3-7-23 PES 及 PES/LCP 合金(LCP 30%)的力学性能

材 料	剪切速率, s^{-1}	拉伸强度, MPa	伸长率, %	拉伸弹性模量, GPa
PES	30	64.3	74.7	2.52
PES	240	68.9	96.6	2.60
PES	1 150	71.0	129	2.41
PES LCP	30	115.8	5.9	4.16
PES LCP	240	126.9	6.5	4.23
PES LCP	1 150	153.7	5.8	4.74

图 3-7-24 示出了 PES 及 PES LCP 合金 (LCP 30%)的熔体粘度与剪切速率的关系。随着剪切速率的增大,物料的熔体粘度降低。在相同的条件下,PES LCP 的熔体粘度明显低于 PES。由于合金的熔体粘度降低,因而挤出机的扭矩、挤出压力、注射压力等成型加工参数也变低 (表 3-7-24),成型加工变易。

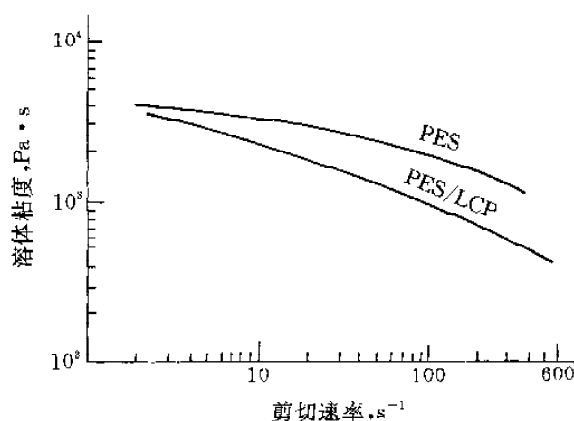


图 3-7-24 PES 及 PES/LCP 合金的熔体粘度与剪切速率的关系

表 3-7-24 PES 及 PES/LCP 的成型加工参数

项 目	PES	PES LCP
挤出扭矩, $\text{N} \cdot \text{m}$	68.6~88.2	24.5~34.3
挤出压力, MPa	5.5	2.1
注射压力, MPa	110	55
温度, $^{\circ}\text{C}$	350	350

(二) PA12/LCP 合金

将 PA12 和 Vectra 液晶聚合物加入到单螺杆或双螺杆挤出机中, 经熔融共混挤出后, 再经切粒可制得 PA12/LCP 合金。

共混挤出物的拉伸强度和弹性模量随着 LCP 含量的增加而增大。图 3-7-25 示出了 PA12/LCP 合金的拉伸强度和 LCP 含量的关系。

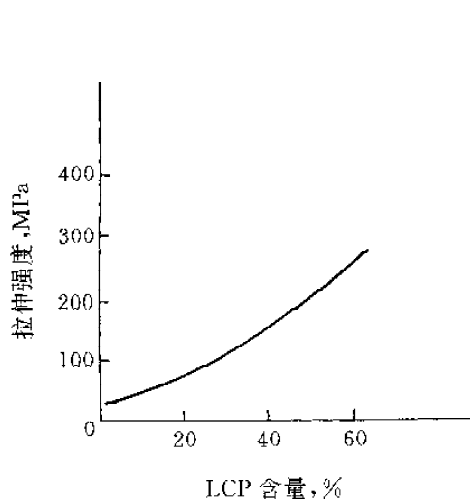


图 3-7-25 PA12/LCP 合金的拉伸强度和 LCP 含量的关系

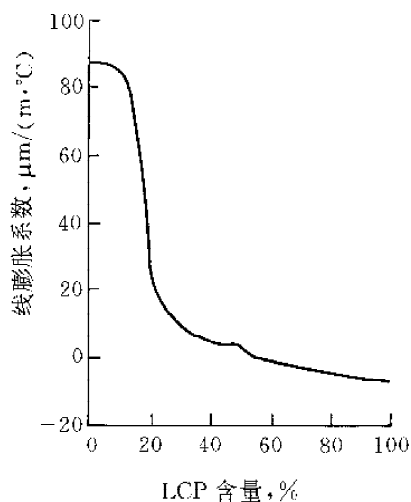


图 3-7-26 PA12/LCP 合金的线膨胀系数与 LCP 含量的关系

图 3-7-26 示出了 PA12/LCP 合金的线膨胀系数与 LCP 含量的关系。当 LCP 含量从 10% 增至 20% 时, 线膨胀系数快速降低; 当 LCP 含量为 50% 时, 线膨胀系数降至 0 左右; 当 LCP 含量为 60% 以上时则出现负值。

图 3-7-27 为 PA12/LCP 合金的熔体粘度与 LCP 含量的关系。当 LCP 含量为 10% 时, 熔体粘度最低。这可能是因为少量的 LCP 分散在尼龙 12 基体中, 起着润滑剂的作用。

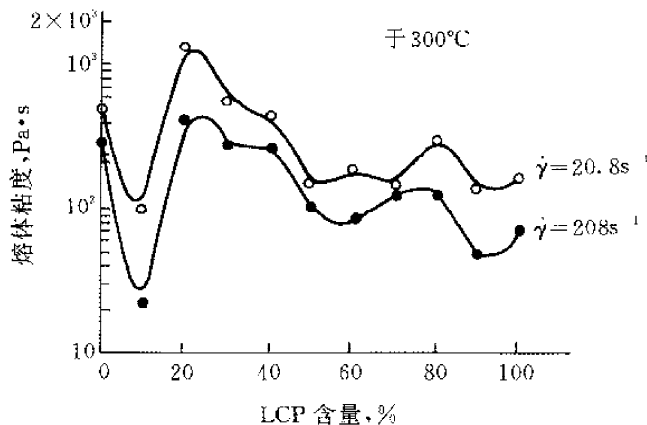


图 3-7-27 PA12/LCP 合金的熔体粘度与 LCP 含量的关系

(三) PC/LCP 合金

将 PC 颗粒料和 Vectra A950 颗粒料加入到单螺杆挤出机中,在 280℃ 温度下,使两种物料熔融共混,挤出后再经造粒,可制得 PC/LCP 合金粒料。

图 3-7-28 和图 3-7-29 分别示出了 PC 和 PC/LCP 合金 (LCP 20%) 的熔体流动特性。在 PC 中加入 20%LCP 后,流动曲线变为直线,剪切速率对熔体粘度的影响变大。在相同的条件下,PC/LCP 合金的熔体粘度低于 PC,这对成型加工有利。

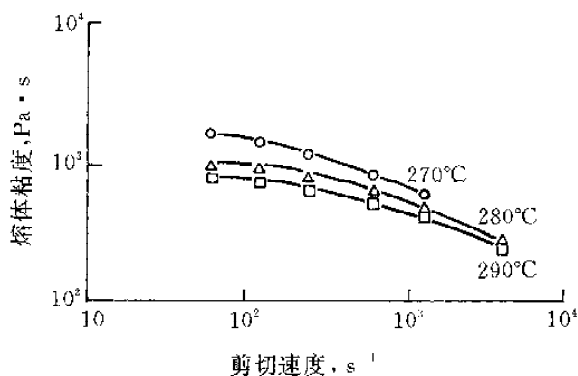


图 3-7-28 PC 的熔体流动特性

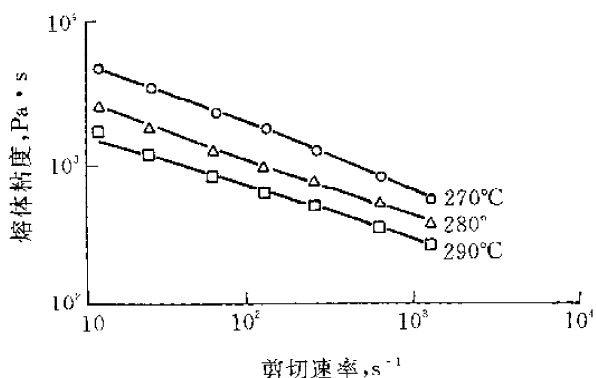


图 3-7-29 PC/LCP 合金 (LCP 20%) 的熔体流动特性

虽然 PC/LCP 是部分相容的合金,但是,研究表明,当 LCP 含量在 50% 以下时,作为岛相的 LCP,并没有形成纤维状,而是呈颗粒状,因此,其拉伸强度、弯曲强度及冲击强度等机械性能并没有得到提高。图 3-7-30 示出了 PC/LCP 合金的拉伸强度与 LCP 含量的关系。

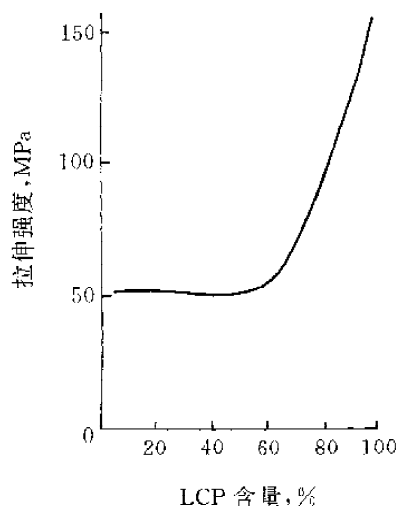


图 3-7-30 PC/LCP 合金的拉伸强度与 LCP 含量的关系

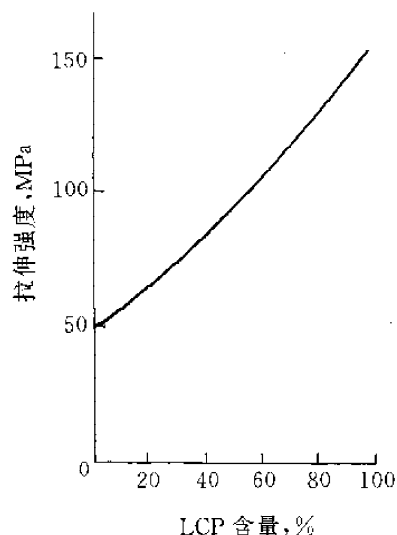


图 3-7-31 PBT/LCP 合金的拉伸强度与 LCP 含量的关系

(四) PBT/LCP 合金

由 PBT 和 Vectra 液晶聚合物,在单螺杆或双螺杆挤出机中,经熔融共混挤出后再经造粒,可制得 PBT/LCP 合金。采用电子显微镜、X 射线衍射仪对合金的微观结构研究表明,作为岛相的 LCP 呈纤维状排列,因此,其机械性能随着 LCP 含量的增加而增大。图 3-7-31 示出了 PBT/LCP 合金的拉伸强度与 LCP 含量的关系。

(五) PAR/LCP 合金

由 PAR 和 Vectra 等液晶聚合物,在单螺杆或双螺杆挤出机中,经熔融共混挤出后,再经造粒可制得 PAR/LCP 合金。

表 3-7-25 示出了 PAR 及 PAR/LCP 合金 (LCP 30%) 的力学性能。由表可知,在 PAR 中加入 30%LCP,其机械强度和弹性模量大幅度地增长,而伸长率则大幅度地降低。这是因为作为岛相存在的 LCP 呈高度纤维状取向的缘故。

表 3-7-25 PAR 及 PAR/LCP 合金的力学性能

项 目	PAR	PAR/LCP (LCP 30%)
拉伸强度,MPa	71.0	102.0
伸长率,%	155.0	5.3
拉伸弹性模量,GPa	1.52	4.27
弯曲强度,MPa	67.2	100.6
弯曲弹性模量,GPa	1.76	3.32
冲击强度 (缺口),J/m	45.6	18.6

由于 LCP 的加入,降低了 PAR 的熔体粘度,改善了成型加工性能,挤出机的扭矩、挤出压力等成型加工参数变低 (表 3-7-26)。

表 3-7-26 PAR 及 PAR/LCP 合金的成型加工参数

项 目	PAR	PAR/LCP
挤出扭矩,N·m	10.8	4.9
挤出压力,MPa	4.5	0.7
温度,℃	300	300

PEEK/LCP 合金和 PCTFE/LCP 合金也是重要的液晶聚合物合金品种,它们分别在本书第三篇第六章和第八章予以介绍。

应当指出的是,各种液晶聚合物合金成型品的熔接强度均较低,这是因为两种熔融材料在合流部位不能充分熔合的缘故,因而在制品设计时应尽量避免产生熔接线。

第八章 氟 塑 料

氟塑料是分子主链中含有氟原子的高分子化合物的总称。它们由含氟原子的单体 (如四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏氟乙烯、氟乙烯等)通过均聚或与其它不含氟的不饱和单体共聚制得。表 3-8-1 示出了已工业化生产的氟塑料的主要品种和特性。

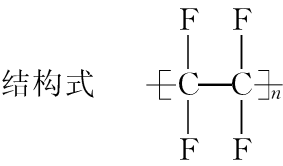
1996 年世界氟塑料的消耗量为 65kt,美国占 46%,西欧占 22%,日本占 15%。在氟塑料品种中,产量最大、用途最广的为聚四氟乙烯。其次为全氟共聚物和乙烯-四氟乙烯共聚物。1996 年,聚四氟乙烯的消耗量为 48.1kt,占整个氟塑料消耗量的 74%。氟塑料,特别是聚四氟乙烯,因具有卓越的化学稳定性,宽广的耐高低温性,优异的电绝缘性,良好的阻燃性能和适中的机械强度,使它们在化学、电子电气、机械和军事工业中获得了广泛的应用。

表 3-8-1 氟塑料的主要品种和特性

名 称	结 构 式	特 性
聚四氟乙烯 (PTFE)	$[-CF_2-CF_2-]_n$	耐高低温性、耐化学药品性、电绝缘性、非粘接性、自润滑性
四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA)	$[-CF_2-CF_2-]_m[-CF_2-CF(OR)-]_n$ R: $-CF_2-CF_2-CF_3$	性能与 PTFE 相近,可熔融成型
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)	$[-CF_2-CF_2-]_m[-CF_2-CF(CF_3)-]_n$	耐热性低于 PTFE,其它性能与 PTFE 相近,可熔融成型
乙烯-四氟乙烯共聚物 (E TFE)	$[-CH_2-CH_2-]_m[-CF_2-CF_2-]_n$	电绝缘性、耐辐射性、可熔融成型
聚偏氟乙烯 (PVDF)	$[-CF_2-CH_2-]_n$	机械强度高,耐化学药品性好
聚三氟氯乙烯 (PCTFE)	$[-CF_2-CFCl-]_n$	机械强度较高,光学性质优良,在极低温下尺寸稳定
乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (E CTFE)	$[-CH_2-CH_2-]_m[-CF_2-CFCl-]_n$	机械强度较高,熔融加工性优良
聚氟乙烯 (PVF)	$[-CFH-CH_2-]_n$	机械强度高,耐候性好

第一节 聚 四 氟 乙 烯

中文名称 聚四氟乙烯
英文名称 polytetrafluoroethylene,缩写代号 PTFE



(一) 发展简史

1938 年,美国 Du Pont 公司开始试制 PTFE, 1945 年投产。20 世纪 50 年代,英国、苏联、联邦德国、法国、意大利和日本也实现了 PTFE 的工业生产。

国内上海合成橡胶研究所(现为上海市有机氟材料研究所)于 1965 年完成中试投产。目前生产 PTFE 的还有上海电化厂、晨光化工研究院等单位。

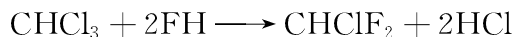
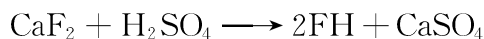
(二) 生产方法

1. 单体四氟乙烯的制备

以氟石(主要成分为氟化钙)为原料,与硫酸反应生成氟化氢,再与三氯甲烷反应生成一氯二氟甲烷,然后使一氯二氟甲烷在镍铬管中,在铂、银催化剂存在下,于高温下裂解生成四氟乙烯。

裂解得到的四氟乙烯再经脱酸、干燥、精馏提纯得聚合级四氟乙烯。

反应式如下:

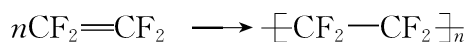


2. 聚合

主要采用悬浮聚合法和分散聚合法生产聚四氟乙烯。

1) 悬浮聚合法 将四氟乙烯单体置于不锈钢聚合釜中,以水为介质,在引发剂和活化剂的存在下,进行悬浮聚合制得。

反应式如下:



操作过程如下:向不锈钢聚合釜中加入水、引发剂(过硫酸铵或过硫酸钾)、活化剂(盐酸)。四氟乙烯单体自贮槽以气相进入聚合釜,于 50℃、0.5~0.7MPa 压力下进行聚合,聚合时间 1~2h。反应结束后,从釜底放出聚合物,经过滤、研磨、洗涤、干燥后得粉状产品。图 3-8-1 示出了悬浮法生产 PTFE 的工艺流程。

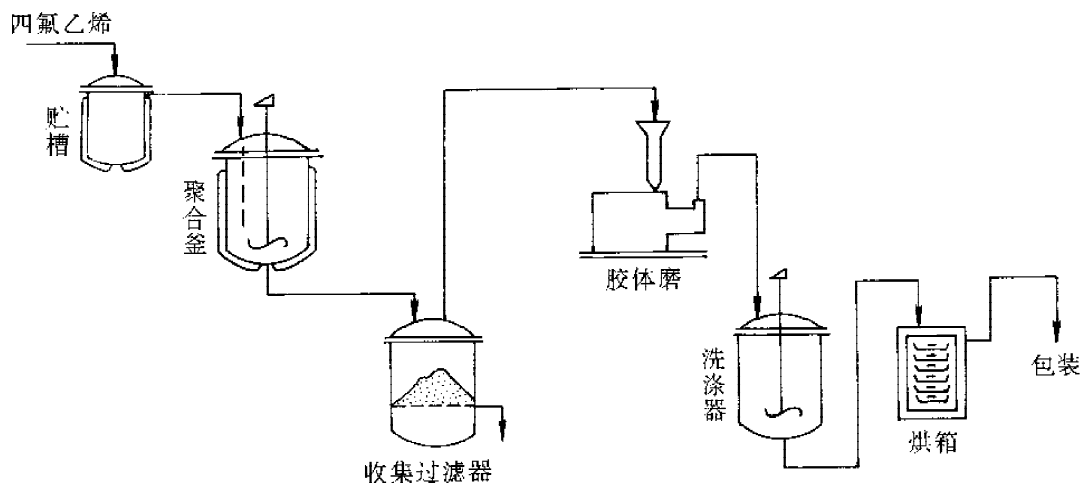


图 3-8-1 悬浮法生产聚四氟乙烯工艺流程

2) 分散聚合法 将四氟乙烯单体放在不锈钢聚合釜中,以水为介质,在引发剂和分散剂存在下,进行分散聚合制得。

操作过程如下:向不锈钢聚合釜中加入水、引发剂过硫酸钾、少量分散剂全氟羧酸铵和稳定剂氟碳化合物。调节釜内温度为 25℃,加入活化剂偏重亚硫酸钠。四氟乙烯单体以气相通入聚合釜中进行分散聚合。聚合过程中应不断补加单体,保持聚合压力在 0.5MPa 以上,并补加分散剂。聚合后所得的分散液用水稀释至一定浓度,调节温度至 15~20℃,以机械搅拌凝聚后,经水洗、干燥,即得细粒状产品。反应式同悬浮法。

(三) 性能

PTFE 为白色粉状物或颗粒状物,无臭、无味、无毒。其分子结构中具有高键能的碳-氟键,碳链外又有氟原子形成屏蔽效应,因此具有一系列突出性能,如宽广的耐高低温性,高度的化学稳定性,优异的电绝缘性、耐大气老化性和自润滑性等。表 3-8-2 列举了 PTFE 的性能。

表 3-8-2 聚四氟乙烯的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	2.14~2.20	0.45MPa	121
吸水率 (23℃, 24h), %	<0.01	1.82MPa	55
拉伸强度, MPa	22~35	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	10
伸长率, %	200~400	阻燃性 (UL94)	V-0
拉伸弹性模量, MPa	400	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{17} \sim 10^{18}$
弯曲弹性模量, MPa	420	介电常数	<2.1
压缩弹性模量, MPa	500	介质损耗角正切	$< 2 \times 10^{-4}$
冲击强度 (缺口), J/m	163	介电强度, kV/mm	>17
热变形温度, °C		耐电弧性, s	>300

1. 物理机械性能

PTFE 相对密度较大,为 2.14~2.20。几乎不吸水,平衡吸水率<0.01%。

PTFE 坚韧而无回弹性,它的大分子间的相互引力较小,因此只有中等的拉伸强度,硬度较低,在应力长期作用下会产生变形,但断裂伸长率较高。

PTFE 的所有力学性能都受结晶度的影响。它的结晶度一般大于 50%,具有典型的结晶聚合物应力-应变特征。图 3-8-2 示出了 PTFE 的拉伸应力-应变曲线。图中的 OE 段的陡峭形态表明了 PTFE 在此段内具有较高的弹性模量,这是大分子晶体使分子链段固定,阻止了大分子变形的结果。在实际使用时,弹性极限值 E 是很重要的,通常不能超过此极限值,否则就会发生不可逆变形。当拉伸继续进行,应力增加不多,但应变迅速增大,曲线呈平坦状,反映了大分子沿拉伸方向的变形和晶体重排,相当于晶体熔融和重新结晶的过程。

温度对 PTFE 的应力-应变曲线具有明显的影响。随着温度的升高,弹性极限值 E 变小。PTFE 在受到外力的瞬间压缩时,压缩变形随应力的增加而增大 (图

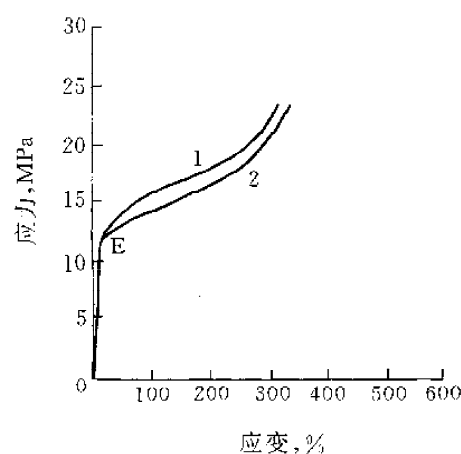


图 3-8-2 聚四氟乙烯的拉伸应力-应变曲线
1—悬浮法聚四氟乙烯;2—分散法聚四氟乙烯

3-8-3)。

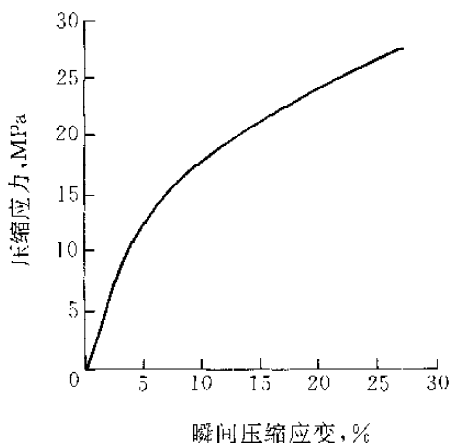


图 3-8-3 聚四氟乙烯应力-瞬间压缩应变曲线

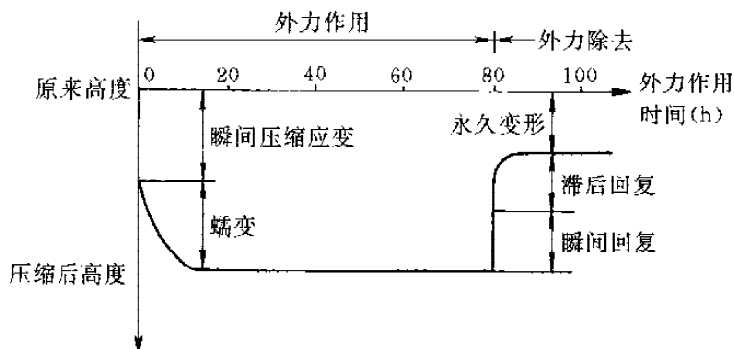


图 3-8-4 聚四氟乙烯在恒定载荷下压缩应变随时间变化的典型曲线

PTFE 在一定载荷的持续作用下,随着时间的延长,应变继续增大,然后趋向恒定(图 3-8-4)。这种增大的应变称为 PTFE 的冷流性,也是因为 PTFE 大分子间相互引力较小而产生的。当载荷除去后,材料能有一个瞬间回复,随后继续缓慢恢复趋向恒定,但不能恢复至原来高度。这种缓慢恢复称为滞后回复,而达到恒定的应变称为永久压缩变形。

PTFE 的蠕变随压缩应力、温度和结晶度的不同而异。温度越高则蠕变越大(图 3-8-5)。PTFE 的结晶度在 55%~80%之间,蠕变量不超过 2%;当结晶度在 55%以下和 80%以上时,蠕变量迅速增大(图 3-8-6)。

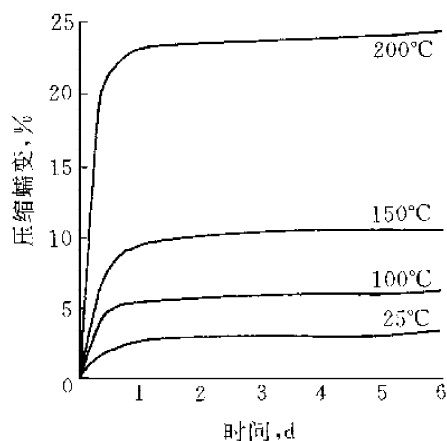


图 3-8-5 温度对聚四氟乙烯蠕变的影响

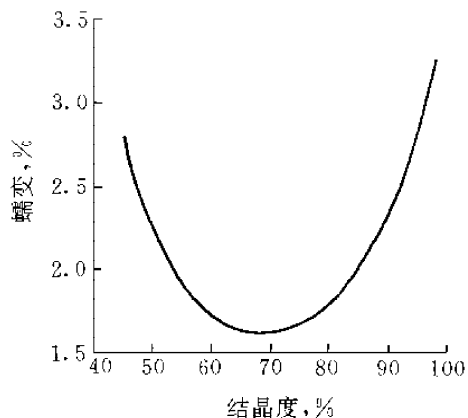


图 3-8-6 结晶度对聚四氟乙烯蠕变的影响

PTFE 大分子间的相互引力小,表面分子对其它分子的吸引力也很小,因此具有非常小的摩擦因数,表现为具有优异的润滑性。

PTFE 的摩擦因数随滑动速率的增大而增大,当线速度达到 0.5~1.0m/s 以上时趋于稳定;而且静摩擦因数小于动摩擦因数,这种特性如果用于轴承的制造,即可表现为起动阻力小,从起动到运转十分平稳。PTFE 的摩擦因数随载荷增加而减小,当载荷达到 0.8MPa 以上时趋于恒定。在高速、高载荷的条件下,PTFE 的摩擦因数可低于 0.01。另外,PTFE 的摩擦因数不随温度而变化,从超低温至 PTFE 的熔点,摩擦因数几乎保持不变,只有在表

面温度高于熔点时,摩擦因数才急剧增大。

由于大分子间相互引力小,PTFE 的硬度低,易被其它材料磨损。但是,只要选择的对磨材料表面有合适的粗糙度,就可在相当程度上降低 PTFE 的磨损量。通常当表面不平度在 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ 时,PTFE 的磨损量最小。这种现象的实质是:在转动或滑动时,对磨材料表面因磨损 PTFE 而被覆上一层 PTFE 薄膜,从而使两种不同材料的对磨变为 PTFE 自身的摩擦。由于 PTFE 的自润滑性优异,摩擦因数极低,因而磨损量很小。当对磨材料表面不平度小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,不能在表面形成一层 PTFE 薄膜,磨损量始终很大;而当对磨材料表面不平度大于 $0.4\mu\text{m}$ 时,PTFE 磨损太快,在对磨材料表面同样难以形成一层 PTFE 薄膜,磨损量更大。另外,不同的对磨材料对 PTFE 的磨损量也有不同影响,如表 3-8-3 所示,对磨材料中以碳钢为最好,铝合金最差。

表 3-8-3 不同对磨材料对 PTFE 磨损量的影响(以碳钢磨损量为 1)

对 磨 材 料	相对磨损量	对 磨 材 料	相对磨损量
碳 钢	1	不 锈 钢	1.5~3
铸 铁	1~2	镀铬表面	10~20
青 铜	1~2	铝 合 金	20~50

2. 热性能

PTFE 的热稳定性在所有工程塑料中是极为突出的,这是因为 PTFE 大分子的碳-氟键能大,碳-碳键四周包围着氟原子,不易受其它原子如氧原子的侵袭。虽然它在 200°C 时就开始有痕迹量的分解产物出现,但从 200°C 到熔点时的温度,其分解速度极慢,分解量也极小。它在 200°C 温度下加热一个月后,分解量小于百万分之二,几乎可以忽略不计。只有在 400°C 以上才发生显著分解,此时每小时失重约为 0.01% (图 3-8-7)。

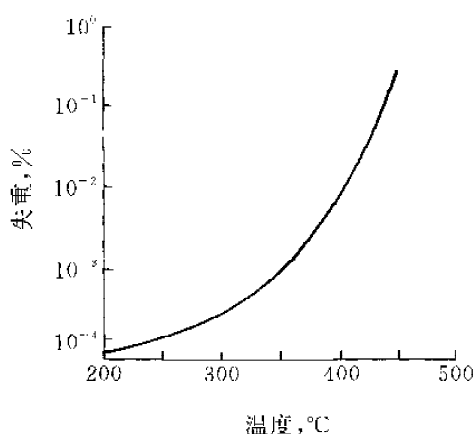


图 3-8-7 聚四氟乙烯的热分解曲线

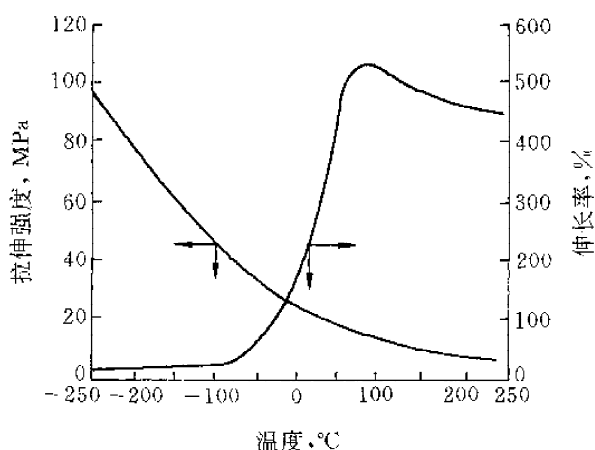


图 3-8-8 聚四氟乙烯的拉伸强度和伸长率与温度的关系

图 3-8-8 示出了 PTFE 的拉伸强度和伸长率与温度的关系。从图中可知,PTFE 在 250°C 时,拉伸强度还有 5MPa 左右,约为室温时的 $1/5$,这样的性能在一般的塑料中是罕见的,PTFE 在 0°C 以下时,随着温度的继续降低,拉伸强度不断增大,而伸长率不断减小,至 -75°C 以下时,伸长率达到最小值 (约 3%),并一直保持该值,直到 -250°C 。因此,PTFE 即使在 -250°C 的超低温下仍不发脆,还能保持一定的挠曲性。

另外,PTFE 在经受压力载荷作用时,即使在 260℃ 高温下,也还有一定的耐蠕变性。当载荷为 1.82MPa、温度为 260℃ 时,它的瞬间压缩变形仅为 5%。

PTFE 具有十分宽广的使用温度范围,它可在 -250~260℃ 温度范围内长期使用,这是 PTFE 重要的特征之一。

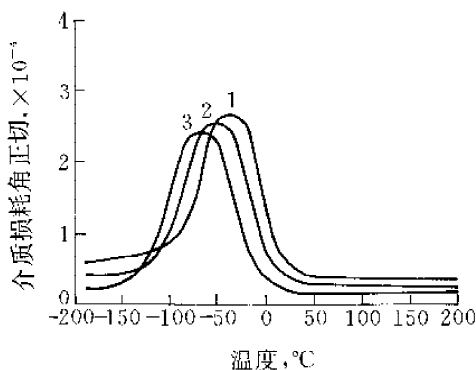


图 3-8-9 聚四氟乙烯介质损耗角正切与温度和频率的关系

1— 10^3 Hz; 2— 10^4 Hz; 3— 10^5 Hz

3. 电性能

PTFE 是一种高度非极性材料,具有极其优异的介电性能。突出地表现在 0℃ 以上时,介电性能不随频率和温度的变化而变化(图 3-8-9),也不受湿度和腐蚀性气体的影响。

PTFE 的体积电阻率大于 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$,表面电阻率大于 $10^{16} \Omega$,在所有工程塑料中处于最高水平。由于 PTFE 不吸水,即使长期浸在水中,其体积电阻率也没有明显的下降;在 100% 相对湿度的空气中,其表面电阻率也保持不变。

PTFE 的体积电阻率随着温度的升高而略有下降

(图 3-8-10)。

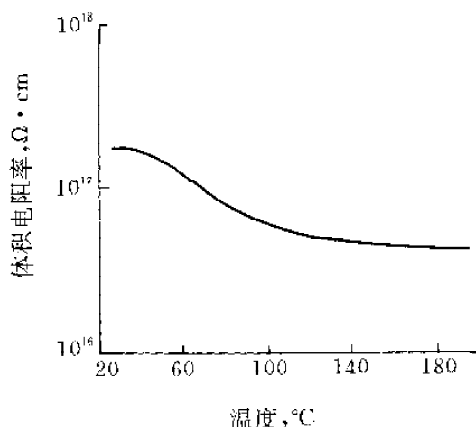


图 3-8-10 聚四氟乙烯的体积电阻率与温度的关系

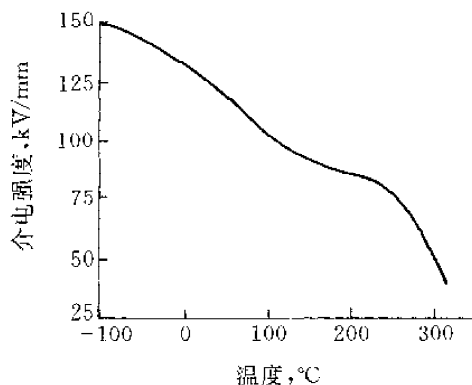


图 3-8-11 聚四氟乙烯的介电强度与温度的关系

PTFE 的结晶度在 50%~80% 之间时,介电强度几乎与结晶度无关;当结晶度小于 50% 时,随着结晶度的下降,介电强度也有下降的趋势。PTFE 的介电强度随着温度的提高,介电强度缓慢下降;到达使用温度上限 (260℃) 附近时,介电强度则迅速下降(图 3-8-11)。

PTFE 的耐电弧性极好,因为它在高电压表面放电时,不会因碳化残留碳等导电性物质而引起短路,而是仅仅分解成低分子碳氟化合物挥发,所以仍能保持良好的电绝缘性和耐电弧性。

4. 耐化学药品性

PTFE 具有极为优异的化学稳定性,这是因为在 PTFE 的分子中,易受化学侵蚀的碳链骨架被一层键合力很强的氟原子严密地包围起来,使聚合物主链几乎不受任何化学物质侵蚀的缘故。许多强腐蚀性、强氧化性的化学物质,如浓盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、氯气、三氧化硫、氢氧化钠、有机酸等,对它几乎都不起作用,因而有塑料王之称。只有熔融状态的碱金属,能夺去 PTFE 分子中的氟原子生成氟化物(如氟化钠或氟化钾),使其表面变成深棕色。

表 3-8-4 列举了 PTFE 薄膜在各类化学药品中浸渍后性能变化的情况。

表 3-8-4 PTFE 薄膜在各类化学药品中浸渍后性能变化的情况

(单位: %)

化学药品名称	浸渍 7d 后				浸渍 28d 后			
	拉伸强度变化	伸长率变化	质量变化	厚度变化	拉伸强度变化	伸长率变化	质量变化	厚度变化
硝 酸	-6.5	+4.8	-0.002	+0.3	-4.4	-0.8	+0.018	+0.3
氢氧化钠	-3.2	+1.5	+0.26	0	+2.5	+6.5	+0.14	0
四氯化碳	+1.1	-4.1	+1.7	-0.016	+2.6	+0.3	+1.74	-0.01
甲 苯	+4.1	0	+0.3	0	+3.2	+6.2	+0.4	0
醋 酸	+6.2	+2.5	-0.002	-0.3	-2.2	+4.5	+0.04	-0.3
丙 酮	+2.2	+4.2	+1.5	-4.1	+6.0	+4.0	+0.04	-3.0

5. 其它性能

在大气环境中,由于 PTFE 分子中不存在光敏基团,臭氧也不能与之作用,因此它的耐大气老化性十分突出,即使长期在大气中暴露,表面也不会产生任何变化。在将 PTFE 加工成制品时,也无需添加任何防老剂和稳定剂。

PTFE 的阻燃性能也非常突出,它的氧指数高达 95%,居各种塑料之首。即使不加任何阻燃剂,它的阻燃性能也可达到 UL94 V-0 级。

不粘性是 PTFE 又一重要特性。PTFE 的表面自由能很低,只有 0.019N/m ,是已知固体材料中表面自由能最小的品种,因此几乎所有固体材料都不能粘附在其表面上,只有表面张力在 0.02N/m 以下的液体 (如乙醚、己烷、石油醚等)才能完全将其浸润。

高能射线对 PTFE 的作用较为明显,其结果主要是打开碳-氟键和碳-碳键,当辐射剂量达到 10^4Gy 时,开始发生显著分解,但仍能保持相当程度的机械强度。

(四) 规格

表 3-8-5~3-8-7 分别示出了我国国家标准 GB7136—89 中通用型模压用聚四氟乙烯树脂的技术指标、GB8329—87 中聚四氟乙烯树脂细粒模压粉的技术要求和 GB11990—89 中糊状挤塑用聚四氟乙烯树脂的技术要求。

表 3-8-5 通用型模压用聚四氟乙烯树脂技术指标

项 目	指 标	
	一 级 品	二 级 品
清洁度	a. 板面洁白,质地均匀,不允许夹带任何杂质; b. 直径 57mm 棒无黑芯	板面洁净,质地均匀,不允许夹带金属杂质,小于或等于 1mm 杂质不得超过 2 个
拉伸强度,MPa $\geq$	25.5	22.5
伸长率,% $\geq$	250	250
表观密度, g/cm^3	500 ± 100	500 ± 100
平均粒径, μm	180 ± 80	180 ± 80
含水量,% $\leq$	0.04	0.04
熔点, $^{\circ}\text{C}$	327 ± 5	327 ± 5
标准相对密度	$2.13 \sim 2.18$	$2.13 \sim 2.18$
热不稳定性指数 $\leq$	50	50
介电强度, kV/mm $\geq$	60	

表 3-8-6 聚四氟乙烯树脂细粒模压粉技术要求(GB8329—87)

项 目	SM021-E		SM021-F	
	一等品	合格品	一等品	合格品
清洁度	板面洁白,质地均匀,不允许夹带任何杂质		板面质地均匀,杂质和斑点总数不超过 6 个,其中 0.5~2mm 杂质不超过 2 个,2~3mm 斑点不超过 1 个	
拉伸强度,MPa	≥27.4	≥25.5	≥27.4	≥25.5
伸长率,%	≥300	≥280	≥300	≥280
表观密度,g /dm ³	300~450			
粒度 65μm 筛上保留量),%	≤15			
含水量,%	≤0.04			
熔点,℃	327±5			
标准相对密度	2.13~2.19			
热不稳定性指数	≤50			
介电强度,MV /m	≥100	≥80		

表 3-8-7 糊状挤出用聚四氟乙烯树脂技术要求(GB11990—89)

树 脂 技 术 要 求							
项 目		指 标					
		DE141			DE241		
		优级品	一级品	合格品	优级品	一级品	合格品
成型性	挤出压力,MPa	9.7±4.2			27.5±13.5		
	挤出物外观	连续、平直、光滑			连续、平直、光滑		
表观密度,g /dm ³		475±100			475±100		
平均粒径,μm		425±150			425±150		
含水量,% ≤		0.04			0.04		
熔点,℃		327±10			327±10		
外观		不含杂质的白色颗粒					

模 压 试 样 技 术 要 求

项 目	指					
----------------------	---	--	--	--	--	--

(五) 成型加工

PTFE 的结晶熔点为 327°C , 但树脂要在 380°C 以上才能处于熔融状态, 熔体粘度高达 $10^{10}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。另外, PTFE 又具有极强的耐溶剂性。因此, 它既不能用熔融加工法, 也不能用溶解加工法, 通常只能采用冷压成型然后烧结的方法。

PTFE 的成型方法主要有: 模压成型、挤出成型、涂覆成型和压延成型。

1. 模压成型

模压成型是 PTFE 目前大量采用的成型加工方法。用于这种方法的 PTFE 原料应是粒子直径为 $20\sim 600\mu\text{m}$ 、柔软、有良好加压凝聚性的粉末。分子量通常为 $5\times 10^6\sim 6\times 10^6$ 左右。其模压成型主要有自由烧结法和热模压法两种。

1) 自由烧结法 在模具中均匀地填充 PTFE 粉末, 于室温下在压机中用 $10\sim 100\text{MPa}$ 的压力进行预成型, 然后把所得到的毛坯放入加热炉中, 以一定的速度升温至 $360\sim 380^{\circ}\text{C}$ 进行烧结, 保持到全体烧结均匀后, 再把炉温按一定速度降到室温, 得到成品。这种方法在烧结过程中对被烧结物完全不加约束力, 故称为自由烧结法。

自由烧结法的保压时间一般为几分钟到几十分钟, 以完全消除孔隙为标准。孔隙量的大小可从制品的密度加以检测。密度愈大, 孔隙量愈小; 而预成型压力愈大, 温度愈高, 则密度愈大 (图 3-8-12)。另外, 预成型压力与制品尺寸变化率的关系见图 3-8-13 所示。

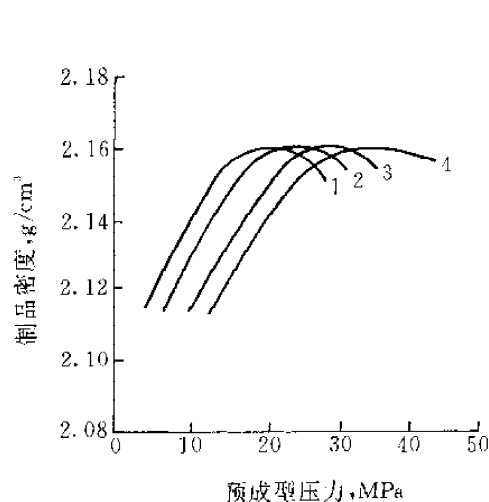


图 3-8-12 PTFE 在不同温度下预成型压力与制品密度的关系
1— 200°C ; 2— 100°C ; 3— 50°C ; 4— 25°C

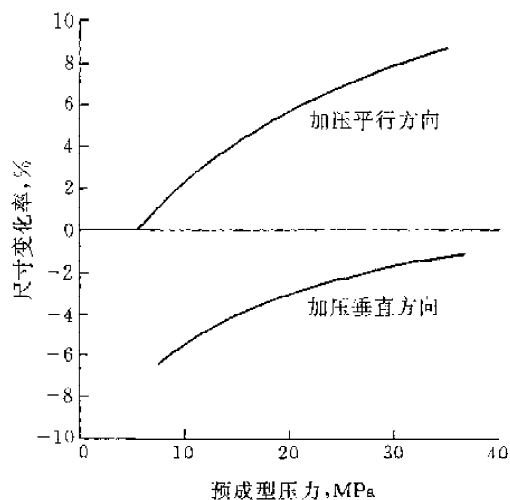


图 3-8-13 聚四氟乙烯预成型压力与尺寸变化率的关系

烧结升温速度一般控制在每小时 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$, 毛坯愈大, 升温速度应愈慢。烧结时间以制品成为透明或半透明为度, 随制品尺寸不同而有所变化, 一般是制品厚度 1mm 时, 烧结时间为 $5\sim 8\text{min}$ 。

冷却时间直接影响制品的结晶度和物理机械性能。小件制品的冷却速度可控制在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的范围; 大型制品的冷却速度不应大于 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。表 3-8-8 示出了 PTFE 自由烧结成型的烧结周期。

2) 热模压法 与自由烧结法相比, 采用热模压法成型的毛坯在预成型后, 在烧结时需在二次模具中再次加压。二次加压应在毛坯尚未冷却到熔点时尽快进行。毛坯在成型压力方向的膨胀率约为 25% , 在垂直方向约为 $6\%\sim 10\%$, 因此二次模具在设计时必须比一次模具略大。

表 3-8-8 聚四氟乙烯自由烧结成型的烧结周期

毛坯规格		烧 结 周 期		
尺寸,mm	质量,kg	升温速度,℃/h	烧结时间 (360℃), h	冷却速度,℃/h
φ50×150	0.2	90	4	30~50
φ100×1 100	1.7	60	9	30~50
500×500×1	0.55	100	4	30
φ400×φ80×600①	75	25	30	360~315℃)25 315℃)18
φ400×φ80×1 300②	150	25	40	315~25℃)25 360~315℃)25 315℃)18 315~25℃)25

① 预成型压力 15MPa,保压 30min; ② 预成型压力 15MPa,保压 45min。

二次加压时,是一边加压,一边冷却,因此比自由烧结有更快的冷却速度,制品的结晶度也较小,具有良好的弯曲疲劳强度和韧性,但制品的残留应力较大,故一般需在 120~125℃ 温度下进行后处理。

采用热模压法成型的制品的性能主要取决于二次压力。二次压力越高性能越好,但压力过大会使溢料增多,造成物料损失。一般控制在 10~20MPa 为宜。

2. 挤出成型

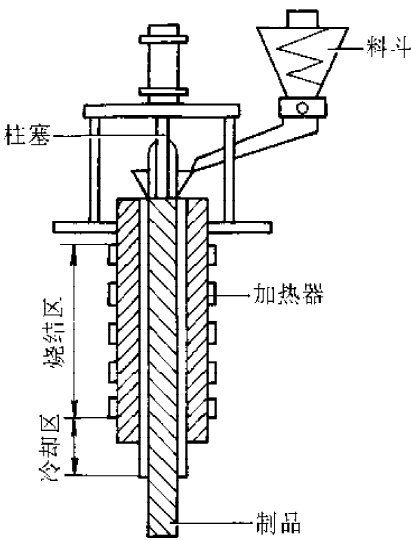


图 3-8-14 聚四氟乙烯柱塞挤出机结构

1) 柱塞挤出成型 PTFE 采用柱塞挤出成型法主要制备大直径厚壁制品。柱塞挤出机的结构如图 3-8-14 所示。它由加料部分、烧结部分和冷却部分组成。料筒上部用柱塞间歇地将原料粉末压入并向下输送,连续进行挤压、烧结和冷却。料筒设有锥度,上部被挤压的单个预成型体在烧结部分被加热到 360~400℃时就相互熔融在一起,同时径向膨胀所产生的力使物料与料筒之间产生摩擦力,从而保持了成型压力。柱塞和料筒之间的间歇为 0.15~0.30mm。柱塞通常采用软钢镀硬铬材料,料筒则采用不锈钢材料。挤出压力应视制品直径大小而定,直径越大,挤出压力可相应减小。一般直径为 15~20mm 时,挤出压力为 6.0~7.5MPa;直径为 40mm 时,挤出压力约为 3MPa 左右。表 3-8-9 列举了 PTFE 柱塞挤出成型的工艺条件。

表 3-8-9 聚四氟乙烯柱塞挤出成型工艺条件

项 目	圆棒,mm			管材,mm ²		板材,mm ² 500×5
	φ13	φ30	φ40	φ15×φ8	φ40×φ25	
模具尺寸,mm	φ15.1	φ34.0	φ46.0	φ16.5×φ8.9	φ44.5×φ27.8	555×5.6
烧结部分长度,mm	500	900	1 100	350	800	200
烧结温度,℃	400~390	390~350	390~350	400~390	390~350	370
冷却部分长度,mm	150	200	200	150	250	200
挤出速度,m/h	3~4	1.3~1.6	1.0~1.2	3.8~4.2	1.4~1.6	3.1

2) 螺旋挤出成型 PTFE 螺旋挤出成型不同于一般热塑性塑料的挤出成型。其设备的机身是不加热的,螺杆仅起输送和推压原料的作用,使物料通过一个带有双头螺纹、等螺距、等深度的单螺杆挤出机的机头,再进入口模内烧结、冷却,并借助反压力装置提供的压力,使 PTFE 树脂成型为厚壁管、棒及其它异形型材。表 3-8-10 示出了 PTFE 圆棒螺旋挤出成型的工艺条件。

表 3-8-10 PTFE 圆棒螺旋挤出成型工艺条件

项 目	$\phi 10$	$\phi 14$	$\phi 17$	$\phi 20$	$\phi 24$
预热段温度, $^{\circ}\text{C}$	380~390	360~370	350~360	360~370	355~365
烧结段温度, $^{\circ}\text{C}$					
前段	420~430	410~420	410~420	415~425	410~420
后段	350~360	360~370	350~360	370~380	350~360
冷却段温度	260~250	310~250	300~250	320~250	320~250
口模长径比	75	37	31.5	31.5	41.5
挤出速度, mm/min	25	15	14	14	11

3) 糊状挤出成型 PTFE 的糊状挤出成型,是先将原料粉末加入适量有机溶剂制成糊状混合物,成型为圆筒状毛坯,然后将所得毛坯放入挤出机料筒中,在加热下用柱塞挤出成型,经干燥后在 $360\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结,得到连续的制品。

加入原料粉末中的有机溶剂被称为挤出助剂,应能浸润 PTFE,同时在 400°C 左右能全部挥发。常用的挤出助剂有石脑油、白油及沸点为 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的粗溶剂汽油。石脑油和白油主要用于生料带的制备,粗溶剂汽油则主要用于挤出管材。挤出助剂的用量与挤出压力有关,用量愈大,所需的挤出压力愈小 (图 3-8-15)。

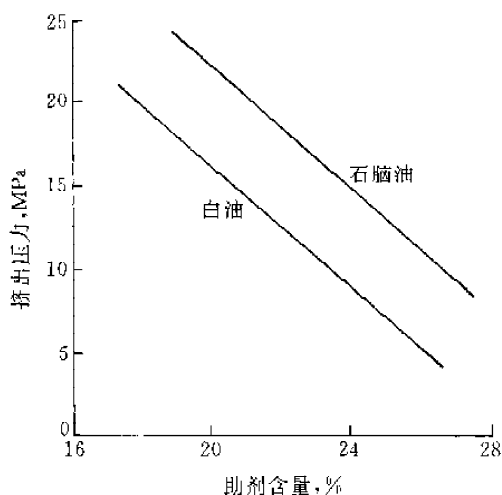


图 3-8-15 聚四氟乙烯糊状挤出成型的挤出助剂含量和挤出压力的关系

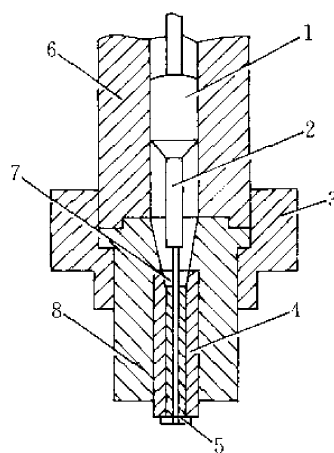


图 3-8-16 聚四氟乙烯糊状挤出机头结构

1—柱塞；2—芯棒；3—机头支架；4—机头嵌件；5—中心套筒定位螺栓；6—挤出缸；7—芯轴；8—机头

加有挤出助剂的混合物料,按料筒形状预先进行压缩,制成毛坯放入挤出机中,缓慢加压。柱塞推进速度控制在 $10\sim 20\text{mm}/\text{min}$,当达到 $0.7\sim 3.5\text{MPa}$ 压力后应保压 $30\sim 60\text{s}$ 。

挤出机的柱塞、料筒和机头均用不锈钢制造。机头的角度随压缩比大小而变化,一般压

缩比小选用 90° 角度, 压缩比大则选用 30° 的角度; 但如用于电线被覆等压缩比特别大 ($1\ 000\sim 2\ 000$) 的场合, 取 20° 以下为好。糊状挤出机头结构如图 3-8-16 所示。

表 3-8-11 列举了 PTFE 管材糊状挤出成型的工艺条件。挤出物经连续干燥炉去除溶剂, 然后在 $360\sim 380^\circ\text{C}$ 温度下烧结。

表 3-8-11 PTFE 管材糊状挤出成型工艺条件

制品尺寸, mm		料筒内径, mm	压缩比	机头角度, $^\circ$	挤出速度, mm/min
外径	壁厚				
$\phi 3.0$	0.8	90	1 000	30	1 300
$\phi 6.5$	0.8	90	400	30	800
$\phi 8.0$	1.0	90	280	30	550
$\phi 19$	1.5	150	180	90	410
$\phi 29$	2.0	150	90	90	310
$\phi 44$	2.0	150	60	90	170
$\phi 75$	2.0	150	35	90	130
$\phi 100$	2.0	150	25	90	100

3. 涂覆成型

PTFE 可采用喷涂法和浸渍法进行涂覆成型。

1) 喷涂法 PTFE 采用喷涂法可制成涂层和衬里。喷涂法又分为等离子喷涂法、电泳喷涂法、电场喷涂法和气雾喷涂法等。

喷涂液由固含量为 60% 的 PTFE 分散液、非离子型或阴离子型表面活性剂、聚乙烯醇等水溶性聚合物增粘剂以及有机溶剂、粘合剂、颜料、水等组成。

喷涂成型的工艺主要是先经基材处理, 然后进行喷涂, 最后烧结。

基材种类主要有钢、铸铁、铝、铝合金、陶瓷、玻璃等。铜及铜合金喷涂较为困难, 锡、锌、铅等不能喷涂。为保证喷涂的均匀和涂层的坚固, 基材上凡是呈直角处一律需经倒角处理, 倒角半径以 $3\sim 10\text{mm}$ 为宜。基材表面在喷涂前还应进行脱脂和粗化处理。脱脂可采用 380°C 高温脱脂法和高压水蒸气喷雾法; 粗化一般采用喷砂法, 也可在 $2\ 000^\circ\text{C}$ 高温下采用熔融喷射法。表 3-8-12 示出了 PTFE 喷涂成型工艺条件。

表 3-8-12 聚四氟乙烯喷涂成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
喷涂压力, MPa	0.2~0.3	烧结温度, $^\circ\text{C}$	360~380
喷嘴与基材距离, cm	20~25	烧结时间, min	15~30
干燥温度, $^\circ\text{C}$	80~100	涂层厚度, mm	0.01~0.02
干燥时间, min	10		

2) 浸渍法 PTFE 的浸渍涂覆主要采用织物浸渍法。浸渍液通常采用粘度为 $0.015\sim 0.020\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的浓缩分散液。对于浸渍量大的场合, 需加入蒸馏水或无离子水以降低浓度和粘度。另外, 为进一步提高渗透性和粘附力, 还需加入适量的阴离子型或非离子型表面活性剂。浸渍液的 pH 值应调整在 10 左右, 为提高涂层的耐磨性和硬度, 可在浸渍液中加入一定量的玻璃粉、二硫化钼、石墨、石棉和金属粉末等无机填料。

浸渍基材一般为玻璃纤维织物,但也可采用碳纤维织物及陶瓷等多孔性材料。每次浸渍厚度不得超过 $20\mu\text{m}$,以免造成龟裂。经过多次浸渍、干燥和烧结,便能达到所需厚度。但第二次浸渍是在已经烧结的 PTFE 涂层上进行的,容易产生疏水性,因此浸渍液应进一步加入表面活性剂以提高粘附力。

4. 压延成型

PTFE 可用辊筒压延成型法制成不同厚度的薄膜。辊筒压延成型法可分为挤出压延法和直接压延法两种。

1) 挤出压延法 在 PTFE 细粉中,加入粘度较高润滑性好的挤出助剂(如石竹花油),由糊状挤出法先制得预成型品;然后在助剂尚未挥发时,即用热辊筒压延;最后经干燥和烧结,得到透明的 PTFE 薄膜。表 3-8-13 示出了 PTFE 挤出压延成型的工艺条件。

表 3-8-13 PTFE 挤出压延成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
助剂含量, %	27	压延辊筒直径, mm	500
压缩比	30	压延速度, m/min	28
机头温度, $^{\circ}\text{C}$	50	薄膜尺寸, mm	500×0.1
压延温度, $^{\circ}\text{C}$	70	烧结温度, $^{\circ}\text{C}$	$370 \sim 380$

2) 直接压延法 将粒子直径为 $20 \sim 40\mu\text{m}$ 的 PTFE 细粉直接置于两个辊筒之间,以 $600\text{mm}/\text{min}$ 的速度,在 0.125mm 辊筒间隙中压延,得到厚度为 0.3mm 、密度为 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ 的毛坯,将其在直径 15mm 的辊筒上卷绕,经烧结后即可得到透明的 PTFE 薄膜。

直接压延法比挤出压延法具有更大的成型速度,但所制得的薄膜,尺寸不够稳定,厚度不易做得均匀。

(六) 应用领域

PTFE 可在 $-250 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 宽广的温度范围内使用,化学稳定性、电绝缘性、阻燃性和耐候性优异,吸水率极低,并具有自润滑性和不粘性等一系列独特的性能,是其它工程塑料所无法比拟的。因此,广泛用于机械、电子电器、化工设备、医疗器材和建筑等领域。

1. 机械

不论何种机械设备,在运转时相互滑动的摩擦面都需要润滑来降低摩擦因数,减少机件的磨损和发热,以保证机械设备的精密度、正常的运转能力和动力消耗。PTFE 的低摩擦因数和自润滑性,使它大量用于制造轴承、活塞环、机床导轨和密封材料。

1) 轴承 在用 PTFE 制造轴承时,为了克服蠕变和磨损,可采用加入玻璃纤维、青铜粉、石墨或二硫化钼的填充 PTFE,为使运转中所产生的热量迅速散发,PTFE 的厚度应尽可能薄。

① 薄层轴承。将宽度与轴瓦相同的 PTFE 薄板条嵌入轴瓦内或转动轴的槽内,即组成薄层轴承(图 3-8-17)。通常 PTFE 薄板条的厚度为 1.5mm 。薄层轴承和轴瓦之间应留有一定的间隙,给 PTFE 留有热膨胀的余地,间隙量如表 3-8-14 所示。

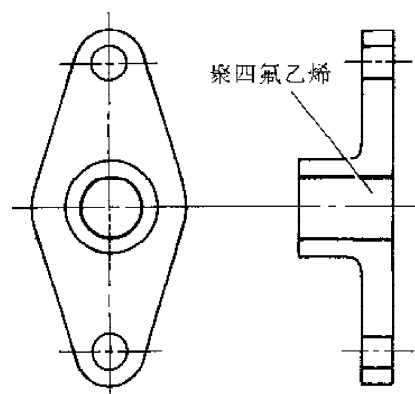


图 3-8-17 聚四氟乙烯薄层轴承

表 3-8-14 聚四氟乙烯薄层轴承的间隙量

轴径, mm	间隙量, mm	轴径, mm	间隙量, mm
6	0.050~0.075	25	0.100~0.150
12	0.075~0.100	50	0.150~0.200

PTFE 薄层轴承的极限 p_v 值随填料种类、含量及使用条件而异 (表 3-8-15)。当静态载荷增加时,可考虑加大薄层轴承的面积,通常轴承宽度的增大可达到轴径的 1.5~2 倍。

表 3-8-15 聚四氟乙烯薄层轴承的极限 PV 值

聚四氟乙烯种类	极限 PV 值, MPa · m/s	
	$v = 0.5 \text{ m/s}$	$v = 5 \text{ m/s}$
未填充聚四氟乙烯	0.07	0.10
25%玻纤填充聚四氟乙烯	0.50	0.60
55%青铜粉和 5%二硫化钼填充聚四氟乙烯	0.95	0.90

PTFE 薄层轴承制造方便,花费材料少,成本低廉,使用效果好,又能按需要随时进行更换,因此得到了广泛的应用。

2) 浸渍聚四氟乙烯多孔青铜复合轴承。青铜粉经冷压烧结成多孔结构后,在 PTFE 浓缩分散液中多次反复抽真空浸渍,使孔隙中充满 PTFE;或者将加有填料的 PTFE 粉末用压力嵌入青铜多孔轴承的表面。这种轴承在使用时不需要添加润滑剂,并具有 PTFE 的低摩擦因数,极限 p_v 值约为 0.6~0.8 MPa · m/s。

3) 聚四氟乙烯与其它塑料的复合轴承。PTFE 粉末与少量液状热固性塑料混合成膏状,涂覆在轴瓦表面,经固化后,车削成所需要的尺寸,复合层厚度一般控制在 0.2mm 左右。或者,在热塑性塑料 (如聚砜、聚碳酸酯)中混合 15%~30%PTFE,然后模压成型,都能制成复合轴承。它们的极限 p_v 值一般为 0.9 MPa · m/s 左右。

4) 聚四氟乙烯滚珠轴承架。金属滚珠轴承中,用 PTFE 制作滚珠轴承架,能使它与滚珠之间的摩擦减小到最低限度。因为用 PTFE 制作的轴承架,能使轴壳表面始终保持一层极薄的不断更新的 PTFE 膜,以代替润滑剂,使轴承在运转中不必再加其它润滑剂。它适用于真空、低温及其它不能加润滑剂的场合 (如无油压缩机曲轴等)。

2) 活塞环 各种用途的空气压缩机上都需要使用活塞环。对活塞环的主要技术要求是:耐磨损性、低摩擦因数、挠曲性、密封性、对压缩空气的化学稳定性、耐高低温性等。PTFE除基本上能满足上述要求外,还具有优异的自润滑性,运转中不需要加油,不污染环境以及保证气体的高纯度。与轴承一样,PTFE 活塞环也可以通过加入填料以减少磨损,提高热导率。在无油的情况下,PTFE 活塞环可在 4m/s 的滑动速率、200℃高温和 20MPa 压力下顺利运转。

PTFE 活塞环的接口通常为直型和斜型,依靠自身的弹性已能满足它与缸体之间的密封。缸体材料最好采用碳钢。根据使用压力通常可使用 3~5 个活塞环。

3) 机床滑动导轨 对机床滑动导轨在性能上的主要要求是耐磨损性、低摩擦因数、耐疲劳性、耐高低温性。PTFE 除能满足上述要求外,还具有优异的自润滑性。图 3-8-18 示出

了 PTFE 制造的机床滑动导轨。

4) 密封材料 用 PTFE 制造的机械设备的转动轴油封,能在 260℃ 高温下长期使用,不但能耐各种介质,还能在缺油或无油情况下工作。以前大量采用的丁腈、丙烯酸酯橡胶制成的转动轴油封,一般只能在 150℃ 下使用,并且在缺油情况下容易损坏,因此已逐渐被 PTFE 油封所取代。

用 PTFE 制成的皮碗、盘根和密封垫片,用于泵轴、搅拌轴、阀杆、活塞杆等转动和滑动部位特别有效。用 PTFE 制成的皮碗主要是 V 形皮碗,因为 V 形皮碗环的外截面角大于内截面角,而使其具有一定的弹性。PTFE 盘根是用 PTFE 分散液多次浸渍石棉编织而成的,它可缠绕在转动轴或往复轴上用压盖压紧达到密封,使用时不必加润滑脂并能长期保持自润滑性。但由于传热较差,因此用于转动轴时只适于慢转速场合。通常在 4MPa 压力和 200℃ 温度下,允许最大转动线速度为 1m/s 左右,但如果允许添加润滑脂,则可提高到 10m/s。

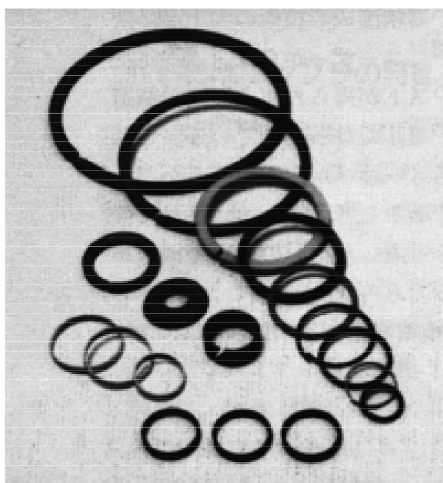


图 3-8-19 聚四氟乙烯制造的密封材料



图 3-8-18 聚四氟乙烯制造的机床滑动导轨

另外,PTFE 还可用于制造内燃机气缸盖等的密封垫片,以及车用空调设备和空气压缩机的密封材料。图 3-8-19 示出了 PTFE 制造的部分密封材料。

2. 电子电器

PTFE 在电子电器中最主要的用途是制造各种电线电缆绝缘层。这是因为它具有高度稳定的电绝缘性,在高频或超高频时具有极小的介电常数和介质损耗角正切,而且介电性能受温度的影响不大。

以下是 PTFE 在电子电器领域的应用实例。

1) 绝缘同轴射频电缆 主要用于无线电通讯、广播等电子装置中,用作机内外射频信号传送。成型方法有两种,一种是用糊状挤出法,绝缘层直径在 3mm 以下,厚度为 0.5~1.5mm;另一种是薄膜缠绕烧结,绝缘层直径

可大于 3mm。

2) 绝缘安装线 主要用于高温条件下的电气设备和仪表线路的连接线,截面积 0.06~3.00mm²,额定电压为 500V (交流)和 1 000V (直流)。

3) 薄膜涂色小截面安装电线 主要用于电子计算机等电子设备线路的连接,是在镀银铜束线上缠绕厚度为 0.035mm 的 PTFE 薄膜,经烧结涂色制成的。

4) 绝缘低噪声电缆 又称防振仪表电缆。其特点是在受到振动、冲击、弯曲等外力作用时,本身的噪声极小,主要用于移动式控制检波及通讯器材的高阻抗装置中,是研究水下和空中爆炸、火箭发射、飞机发动机冲击气体能量及声学测量等不可缺少的元件。

5) 电池电极 在蓄电池和燃料电池的电极组分中加入 PTFE,可改善电极的电性能和机械性能。对于用多孔锌板作阳极、多孔银板作阴极的碱蓄电池,在阴极中加入 1%~10%

PTFE 作为疏水材料,在电极充电过程中可防止在阴极上产生枝状物;用炭黑、高氯酸锂和 PTFE 制成的电化学锂电池的电极,可延长电池的放电时间;用铅、硫酸和 PTFE 分散液制成的铅蓄电池阳电极糊,可以提高电极效率并改善电池的输出性能。

6) 电池隔膜 用 PTFE 制成的微孔渗透膜,广泛用作各类电化学电池和燃料电池的电极室隔膜。这种隔膜可用 PTFE 与硅粉、石棉粉等填料掺和制得。此外,多孔 PTFE 渗透膜还可用于汞-氧化汞电极在用氢电极校正电位时的电极隔膜。

7) 印刷电路板 用无碱玻璃布浸渍 PTFE 分散液,经干燥、烘焙、烧结,最后与铜箔叠合,经高温压制得到的 PTFE 附箔层压板,是一种具有良好介电性能及化学稳定性的耐高温绝缘材料。用这种附箔层压板制成的印刷线路,广泛用于电子工业的微波元件。

8) 传声薄膜 用 0.013mm 厚的 PTFE 磁带作为电话听筒中的传声薄膜,可减小电话体积,声音失真小。PTFE 传声薄膜在声波压力下,振动产生小电流,经放大后即可重新转换为声音。

除了上述用途外,PTFE 还被用于制造高精度电容器、电子管管座、接线柱、绝缘柱、压敏型可粘绝缘带等电子电器元件的零件。

3. 化工设备

PTFE 在化工设备中的应用主要有以下几个方面:

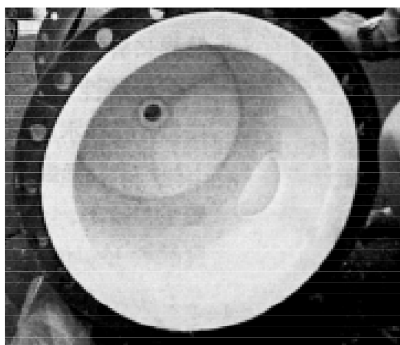


图 3-8-20 用聚四氟乙烯衬里的化工设备

1) 衬里 PTFE 用于化工设备衬里,耐腐蚀和耐热性优良,衬里表面具有不粘性,有利于设备清洗和减少物料污染。

化工设备衬里不仅要经受化学侵蚀,还要经受物理(包括温度、渗透及吸收等物理因素)侵蚀。渗透和吸收是两个相似的物理过程。渗透是外来物质通过材料层;吸收是外来物质保留在材料层内。温度对渗透和吸收具有重要影响,通常,温度每升高 10℃,渗透速率将增加 1 倍左右。PTFE 由于分子结构具有优良的屏蔽性,防渗透性极好(表 3-8-16)。图 3-8-20 为用 PTFE 制得的化工设备衬里。

表 3-8-16 聚四氟乙烯衬里(厚度 0.025mm)的渗透量

名 称	渗透量, g / (m ² · d)	名 称	渗透量, g / (m ² · d)
苯	5.6×10^{-4}	水	5.4×10^{-4}
四氯化碳	0.9×10^{-4}	20% 盐酸	2.0×10^{-5}
乙醇	2.0×10^{-4}	50% 氢氧化钠	5.0×10^{-5}
液压油	2.5×10^{-4}	98% 硫酸	1.8×10^{-5}

2) 管道 PTFE 制成的化工管道,不仅耐腐蚀,而且可在较高的温度下使用。例如管芯用 PTFE,外部涂覆四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(F-46)制得的软管,使用温度 230℃,使用压力最高可达 60MPa。

在用 PTFE 制造管道时,为节约 PTFE 用量,降低成本,可利用 PTFE 热应力松弛的特点,将其用作管道的衬里。方法是先将壁厚为 1.5~2.0mm 的 PTFE 管在不太高的温度下

加热并拉伸,伴随其直径的缩小,冷却后使其刚好能套入金属管内,且两端均伸出金属管一定的长度,然后在使用温度以上加热(一般到 250℃),PTFE 发生热应力松弛,待恢复至原有尺寸时,衬里管便自动胀紧在金属管内壁上,最后将伸出金属管两端的 PTFE 成型为法兰,并兼作密封垫片。

3) 阀门 化工生产中使用的各种阀门一般都有防腐蚀要求。PTFE 化学稳定性优异,所以常用作阀门的防腐蚀材料,例如,用 PTFE 薄膜制成的密封阀的隔膜;用 PTFE 制成的球形阀的阀芯等。

4) 泵 化工生产中使用的液体输送泵,用得最多的是离心泵。PTFE 可用于制造离心泵的壳体、叶轮、背盖、轴封。这种离心泵最大扬程达 90m,流量为 1.9m³/min,可用来输送硫酸、盐酸、硝酸、铬酸、甲苯磺酰氯、氯化烷烃等具有强腐蚀性的化学药品。

5) 热交换器

热交换器是化工生产中的主要设备之一,它与氟塑料衬里管道、衬里阀和衬里泵,共同组成化工生产中的各种成套装置。但由于 PTFE 的传热效果差,因此不能采用衬涂 PTFE 的方法来制造热交换器。目前,大多采用薄壁 F-46 细管粘接在蜂窝结构的 PTFE 板上的方法,来制造具有较大传热面积的列管式热交换器。其最高使用温度为 150℃,最高使用压力为 1MPa。

4. 医疗器材

利用 PTFE 的耐热性、疏水性、对生物体无副作用、不受生物体侵蚀、在生物体内不老化及消毒方便等特点,可制造成各种医疗器具,如瓶、管、烧杯、量杯、漏斗、表面皿、蒸发皿、过滤器、注射针、缝合针、消毒垫等。

用厚度为 20~40μm、孔隙率为 65%~85%的 PTFE 多孔薄膜,可制得外科手术用的皮肤覆盖材料。由于它具有良好的透气性,有利于皮肤排汗,使用效果良好。另外,这种多孔薄膜还可用作烧伤创面的覆盖材料,作为人造皮以及膜式人工肺的透析膜。

PTFE 作为组织修复材料和人工脏器材料,主要用来制造人造血管、人造心脏、人造瓣膜、人造食道、人造关节、人造腱、内窥镜钳导管和疝气补强材料等。它还可作为软腭机能不全的修复材料以及面部整容材料。PTFE 纤维还可用于制造非吸收性组织缝合线。

5. 建筑

利用 PTFE 的低摩擦系数和较高的承受载荷的能力,可用于制造桥梁、隧道、钢结构屋架、高速公路和大型贮槽等的支承滑块(通常直径为 40~60mm,厚度为 5mm)。其容许长期载荷为 30MPa,短期载荷为 45MPa,位移速率 1mm/s。

另外,以 PTFE 为原料,经辊涂制得的混凝土外墙,具有防污染、使用寿命长等特点。

6. 其它

在汽车工业中,利用 PTFE 的耐热性和耐蠕变等特点,可用于制造汽车动力转向设备的密封环。以 PTFE 为主体,填充玻璃纤维、石墨,并埋入金属箔所组合制成的汽车车门铰链,已得到了成功的应用,具有低摩擦、高载荷和使用可靠等特点。

在军事工业中,PTFE 可用于制造军用发动机内部零件、衬套、引信风帽和电气接插件等。

PTFE 薄膜经双向拉伸后,再与其它织物复合,可制成耐腐蚀过滤袋,防水、透气、防风



图 3-8-21 聚四氟乙烯制造的不粘锅等厨房用具

和保暖性良好的雨衣,以及运动服、登山服、潜水服和轻便的军用帐篷等。

近年来,以 PTFE 为原料,经涂覆成型制造不粘锅,在国内外均获得了广泛成功(图 3-8-21)。这主要是利用了 PTFE 的耐热性和不粘性等特点。

(七) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海市有机氟材料研究所

型号 SFX-1、194A、104M、202A 等

2. 中国科学院上海有机化学研究所实验厂

型号 F203、P202 等

3. 晨光化工研究院

型号 SFX-1、SFZ-B、SFN-1 等

4. 上海电化厂

型号 SFX-1、SFX-2 等

5. 北京化工厂

型号 SFX-1、SFX-2 等

6. 济南化工厂

型号 SFX-1、SFX-2、SFF-1 等

7. 辽宁阜新化工厂

型号 SFX-1、SFX-2 等

8. Du Pont Co. (美国)

商品名称 Teflon

9. Allied Chemical Co. (美国)

商品名称 Halon

10. ダイキン工業株式会社(日本)

商品名称 ポリフロン PTFE

11. 三井・デュポンフロロケミカル株式会社(日本)

商品名称 テフロン PTFE

12. 旭硝子株式会社(日本)

商品名称 フルオン

13. Hoechst AG (德国)

商品名称 Hostaflon TF

14. ICI Ltd. (英国)

商品名称 Fluon

15. Ugine Kuhlmann (法国)

商品名称 Soreflon

16. Montedison S. P. A. (意大利)

商品名称 Algoflon

第二节 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物

中文名称 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物

英文名称 tetrafluoroethylene-perfluorinated alkyl vinyl ether copolymer, 缩写代号 PFA

结构式
$$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_m \left[\text{CF}_2-\underset{\substack{| \\ \text{OR}}}{\text{CF}} \right]_n$$

R: $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$

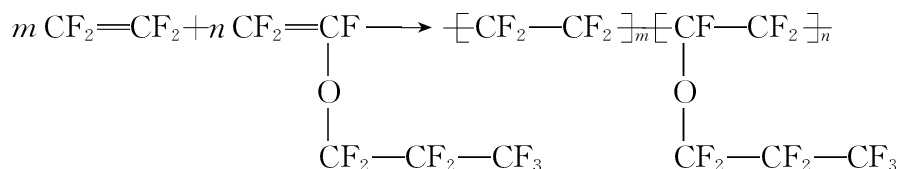
(一) 发展简史

四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物是为了改进 PTFE 的成型性而发展起来的 PTFE 的改性品种。由于它可用热塑性塑料的成型方法加工, 又称可熔性聚四氟乙烯。

美国 Du Pont 公司 1972 年研制成功并投入生产。国内晨光化工研究院和上海市有机氟材料研究所 20 世纪 70 年代末期研制成功并有小批量生产。

(二) 生产方法

主要采用乳液共聚合法。将四氟乙烯与少量全氟丙基乙烯基醚放在反应釜中, 以水为介质, 全氟辛酸铵为乳化剂, 过硫酸铵为引发剂, 氢气为链转移剂, 于 70℃ 和 1.5MPa 压力下进行乳液共聚, 可得到固体含量为 25%~30% 的乳液, 再经凝聚、洗涤、干燥、造粒, 即得半透明有光泽的粒料产品。反应式如下:



(三) 性能

PFA 的物理机械性能、电性能、化学稳定性、润滑性、不粘性、阻燃性和耐大气老化性等与 PTFE 基本相同。其突出特点是具有良好的热塑性, 可用注射、挤出、吹塑等方法成型。

PFA 的熔点虽比 PTFE 低, 但长期使用温度却与 PTFE 相同, 而且在高温下的机械强度优于 PTFE。

PFA 的介电常数和介质损耗角正切均很小, 并且受温度的影响很小, 是一种理想的高频绝缘材料。另外, PFA 在宽广的温度范围内还显示了相当高的体积电阻率 (图 3-8-22)。

与 PTFE 一样, PFA 的化学性能极为稳定, 除了在熔融碱金属和高温氟气体中会分解外, 其它化学药品对它几乎没有影响。

PFA 阻燃性能优异, 不加任何阻燃剂, 也能达到 UL94 V-0 级水平。它的极限氧指数高达 95%。表 3-8-17 示出了美国 Du Pont 公司 PFA 产品性能。

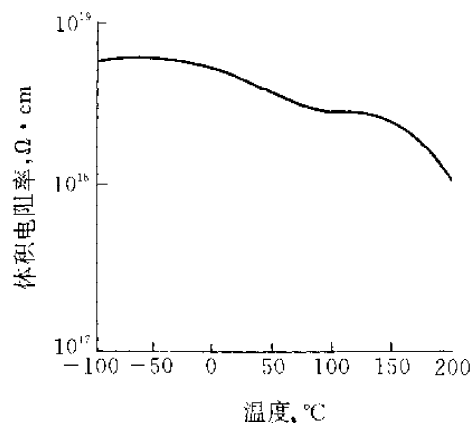


图 3-8-22 PFA 的体积电阻率与温度的关系

表 3-8-17 Du Pont 公司 PFA 产品性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	2.12~2.17	热导率, W / (m · °C)	0.26
拉伸强度, MPa	27.6	介电常数	
伸长率, %	300	60Hz	2.1
弯曲弹性模量, MPa	655	10 ⁶ Hz	2.1
邵氏硬度 (D)	60	介质损耗角正切	
热变形温度, °C		60Hz	2 × 10 ⁻⁴
0.46MPa	73.3	10 ⁶ Hz	3 × 10 ⁻⁴
1.82MPa	47.8	体积电阻率, Ω · cm	>10 ¹⁸
最高连续使用温度, °C	260	耐电弧性, s	>180
线膨胀系数, ×10 ⁻⁵ /°C	12		

(四) 规格

表 3-8-18 示出了上海市有机氟材料研究所可熔性聚四氟乙烯企业标准。

表 3-8-18 上海市有机氟材料研究所可熔性聚四氟乙烯企业标准

项 目	氟树脂 501	氟树脂 502
外观	半透明乳白色小圆柱形颗粒	半透明乳白色小圆柱形颗粒
相对密度	2.16~2.17	2.12~2.17
熔点, °C	302~308	302~308
熔体指数, g / 10min	1~3	6~12
拉伸强度, MPa	≥26.5	≥19.6
伸长率, %	≥300	≥275
体积电阻率, Ω · cm	≥10 ¹⁷	≥10 ¹⁷
介电常数	≤3.0	≤3.0
介质损耗角正切	≤10 ⁻³	≤10 ⁻³
耐折次数	≥3 × 10 ⁵	≥5 × 10 ⁴

(五) 成型加工

PFA 可采用模压、挤出、注射等方法成型加工。

1. 模压成型

模具温度为 330~380°C, 加热时间 20~30min, 成型压力 5.0~14.0MPa。模压成型后必须在压力下缓慢冷却熔体至 200~240°C 出模, 以使制品表面光滑。

2. 挤出成型

PFA 挤出成型所采用的挤出机, 长径比为 20, 压缩比为 3。采用短压缩段螺杆, 机身有 3~4 个可独立控制温度的加热区, 螺杆计量段约为全长的 1/4。用于 PFA 管材挤出的成型温度为 350~360°C; 用于 PFA 电线被覆的成型温度为 390~400°C。

3. 注射成型

PFA 注射成型可用柱塞式或往复螺杆式注射机。在模具设计时应考虑到 PFA 熔体粘度高、临界剪切速率低和成型温度高的特点。表 3-8-19 示出了 PFA 注射成型工艺条件。

表 3-8-19 PFA 注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		模具温度,℃	200
后部	200	螺杆转速,r/min	180
中部	300	注射压力,MPa	40~50
前部	405	保持压力,MPa	80~90
喷嘴温度,℃	405	成型周期,s	120

(六) 应用领域

PFA 的应用领域基本上与 PTFE 的相同,但由于它可采用注射成型等热塑性塑料的成型方法加工,所以能制造用 PTFE 难于加工的形状复杂的制品。

电子电器工业中,PFA 适宜制造导线绝缘层,高频及超高频绝缘子以及各种电器绝缘零部件和电线被覆等。

化学工业中,PFA 常用于制作管道、管件、阀门、泵等设备的耐腐蚀衬里,以及贮槽、塔器、热交换器的衬里。

机械、纺织、造纸、宇航等工业中,PFA 用于制造各种防腐、耐高温、耐油、阻燃等零配件。

(七) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海市有机氟材料研究所

型号 氟树脂 501、502

2. 晨光化工研究院

型号 SM9208

3. Du Pont Co.(美国)

商品名称 Teflon PFA

4. Ausimont USA(美国)

商品名称 Hyflon

5. ダイキン工业株式会社(日本)

商品名称 ネオフロン PFA

6. 三井・デュポンフロロケミカル株式会社(日本)

商品名称 テフロン PFA

7. 旭硝子株式会社(日本)

商品名称 アフロン

8. Hoechst AG(德国)

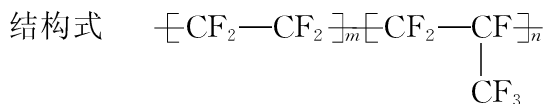
商品名称 Hostaflon TFA

第三节 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物

中文名称 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物;聚全氟乙丙烯树脂

俗名 氟树脂 46, F-46

英文名称 tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer,缩写代号 FEP



(一) 发展简史

美国 Du Pont 公司 1960 年投产。国内 1959 年由中科院长春应用化学研究所研制成功。20 世纪 60 年代初期,中科院上海有机化学研究所、上海市有机氟材料研究所等单位也开展试验研究工作。1966 年上海市有机氟材料研究所完成中试投产。

(二) 生产方法

F-46 可采用悬浮聚合、分散聚合、本体聚合等方法制备。通常共聚物中六氟丙烯占 14%~22%。

1. 悬浮聚合

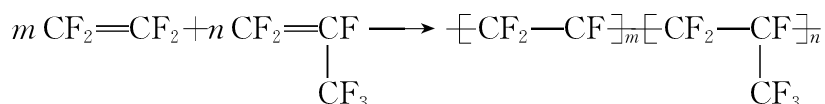
在聚合釜中,以水为介质,过硫酸钾为引发剂,在 50~150℃, 2~7MPa 压力下,使四氟乙烯和六氟丙烯进行共聚合,可得到浓度为 10%~15% 的悬浮液,经凝聚、洗涤、干燥后得白色粉状共聚物。

2. 分散聚合

在聚合釜中,以水为介质,过硫酸铵为引发剂,全氟壬酸铵为分散剂,通入蒸气密度为 0.18~0.30g/cm³ 的四氟乙烯、六氟丙烯混合物,进行分散共聚合,聚合温度 95~138℃,聚合压力 2.0~5.3MPa,分散液浓度可达 15%~37%。

3. 本体聚合

在低于 0℃ 的温度下,用三氯过氧化乙酰作引发剂,使四氟乙烯和六氟丙烯共聚,得白色粉状聚合物,经洗涤、干燥、烘烤 (80℃, 1~2h)、造粒,得透明或半透明粒状产品。反应式如下:



(三) 性能

F-46 是 PTFE 的改性品种,由于在四氟乙烯分子中引入了部分三氟甲基支链,使其熔体粘度降低到可用一般热塑性塑料的成型方法加工,从而克服了 PTFE 成型困难的缺点。

并且由于它的分子也都是由碳氟两种元素以共价键形式结合而成的,所以它的性能又与 PTFE 相近。

F-46 的力学性能、化学稳定性、电绝缘性、耐大气老化性以及阻燃性等均与 PTFE 相仿,但耐热性则低于 PTFE,长期使用温度比 PTFE 约低 50~60℃。表 3-8-20 示出了美国 Du Pont 公司 F-46 的性能。

F-46 的耐蠕变性在室温时比 PTFE 好,但在高温下不及 PTFE,温度愈高,变形也愈大 (图 3-8-23)。F-46 在作为承受载荷的结构材料使用时,当温度高于 100℃,载荷大于 3.5MPa,即应考虑加入填料予以增强。最有效的填料是短玻璃纤维,当其含量为 10% 时,F-46 的瞬间压缩变形可降低

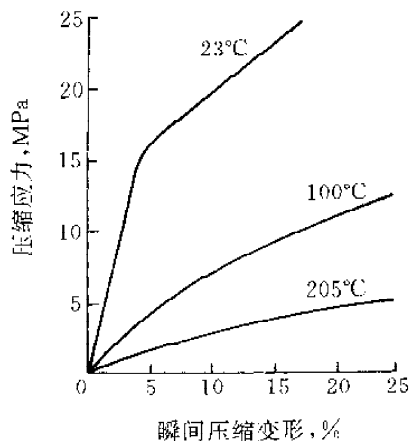


图 3-8-23 F-46 的压缩蠕变曲线

25%，耐蠕变性可提高 2 倍。

表 3-8-20 Du Pont 公司 F-46 性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	2.12~2.17	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	8.3~19.0
拉伸强度, MPa	20~29	热导率, $\text{W} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	0.20~0.25
伸长率, %	300	氧指数, %	>95
弯曲弹性模量, MPa	655	介电常数	
压缩强度, MPa	15.2	60Hz	2.1
邵氏硬度 D)	55~60	10 ⁶ Hz	2.1
熔点, $^\circ\text{C}$	260~282	介质损耗角正切	
热变形温度, $^\circ\text{C}$		60Hz	1×10^{-4}
0.46MPa	70	10 ⁶ Hz	7×10^{-4}
1.82MPa	51	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{18}
最高连续使用温度, $^\circ\text{C}$	204	耐电弧性, s	>180

F-46 也和 PTFE 一样,表面光滑如蜡,它的静摩擦因数比动摩擦因数要小,摩擦因数随滑动速度增大而增加;随载荷增大而降低。图 3-8-24、3-8-25 分别示出了 F-46 在不同载荷下的静摩擦因数和不同滑动速度下的动摩擦因数。

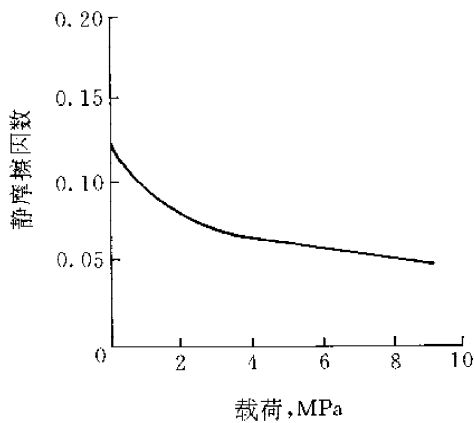


图 3-8-24 F-46 的静摩擦因数与载荷的关系(对磨材料:钢)

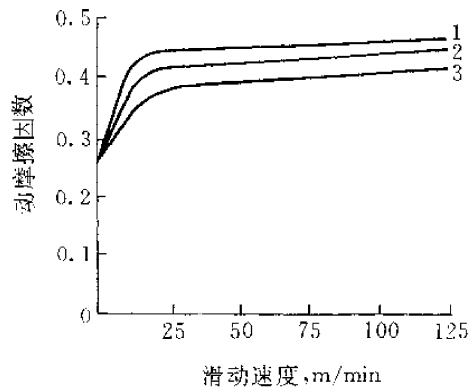


图 3-8-25 F-46 的动摩擦因数与滑动速度的关系(对磨材料:钢)
1— $7 \times 10^3 \text{ MPa}$; 2— $7 \times 10^4 \text{ MPa}$; 3— $7 \times 10^5 \text{ MPa}$

F-46 的耐磨性较差,但可通过加入填料来改善。表 3-8-21 是内径 18.75mm、宽 25mm 的 F-46 轴承,在载荷为 0.68MPa、轴转速为 1 080r /min 时的动摩擦因数和磨损量。

表 3-8-21 F-46 轴承的动摩擦因数和磨损量

项 目	未 填 充	填充 10%短玻纤	填充 10%石墨
动摩擦因数	0.67	0.47	0.39
磨损量, $\text{cm}^3 / 10^3 \text{ 次}$	0.74	0.000 25	0.023

F-46 的热分解温度高于其熔点,它要在 380 $^\circ\text{C}$ 以上的高温才会发生显著分解。F-46 在空气中室温下开始出现性能下降的辐射剂量为 $10^3 \sim 10^4 \text{ Gy}$,在 1Gy /h 剂量率的辐射环境下工作,到达伸长率降低一半的时间约为 3~5a,如果按照宇宙空间通常使用的 0.1Gy /h 剂量

率计算,F-46 可使用 30~50a。

F-46 具有优异的介电性能。它的介电常数很小,仅 2.1 左右,并且基本上不受温度和频率的影响。它的介质损耗角正切也很低,在 60Hz 时仅为 10^{-4} ,随着频率的增大,其介质损耗角正切略有增大,当频率增至 10^6 Hz 时,其介电损耗增至 7×10^{-4} 。但在频率不变的情况下,介质损耗角正切在宽广的温度范围内基本保持不变。F-46 的介电强度随厚度的减小而增加。当厚度为 1mm 时,介电强度为 30kV/mm;厚度为 0.1mm 时,介电强度为 100kV/mm;而当厚度仅为 25 μ m 时,介电强度高达 150kV/mm。并且 F-46 的介电强度不随温度而发生变化。另外,F-46 的体积电阻率在 $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,是一种十分优异的电绝缘材料。

(四) 成型加工

F-46 可采用挤出、注射、热压、传递模塑等成型工艺制造各种形状的制品,使用最多的成型工艺是挤出成型和注射成型。

1. 挤出成型

F-46 在 265℃ 左右开始熔融,但挤出温度一般要大于 315℃。即使在这样高的温度下,熔体粘度也要比其它热塑性塑料高 10 倍以上。

由于 F-46 的熔体粘度大,为防止制品表面产生不平整现象,挤出速度一般控制在较低的范围,通常只有其它热塑性塑料的 1/10 以下。由于挤出速度受到限制,挤出物料的塑化程度就十分充分,一般不必使用过大的挤出机,直径为 50mm 的挤出机就可以成型加工各种尺寸的 F-46 制品。

另外,由于熔融状态的 F-46 对于大多数金属具有腐蚀性,因此凡接触 F-46 熔体的机件都必须镀铬,或采用不锈钢材料。

表 3-8-22 列举了各种挤出制品的挤出成型工艺条件。

表 3-8-22 F-46 挤出成型工艺条件

项 目	电线被覆层	10mm 硬管	25mm 软管
螺杆直径,mm	15~25	15~25	15~25
长径比	>15	>15	>15
压缩比	3	3	
口模温度,℃	370~375	315~343	370~375
挤出压力,MPa	0.7~7.0	3.5~17.5	0.7~7.0
进料温度,℃	室温	室温	室温
后处理温度,℃	10~22	10~22	10~22
拉伸比	10~150	3~30	

2. 注射成型

F-46 注射成型压力一般控制在 35~140MPa 范围内,模具温度为 205~235℃,料筒温度为 330~400℃,喷嘴温度为 400℃。在注射 F-46 棒材时,不同直径应选用相应直径的浇口(表 3-8-23)。注射机料筒内残留的 F-46 物料可用聚丙烯酸酯树脂来清洗。

表 3-8-23 F-46 棒材注射成型时的浇口直径

棒材直径,mm	浇口直径,mm	棒材直径,mm	浇口直径,mm
<3.2	1.6~3.2	>6.3	4.8~6.3
3.2~6.3	3.2~4.8		

(五) 应用领域

F-46 几乎适用于 PTFE 所能应用的各个领域,并能制造 PTFE 难于加工、形状复杂的制品。机械工业用于制作密封件、轴承、仪器仪表零部件等。电子电器工业用于制作电线电缆包覆层、各种电器元件、接插件、电子计算机导线绝缘层及零部件、线圈骨架等。

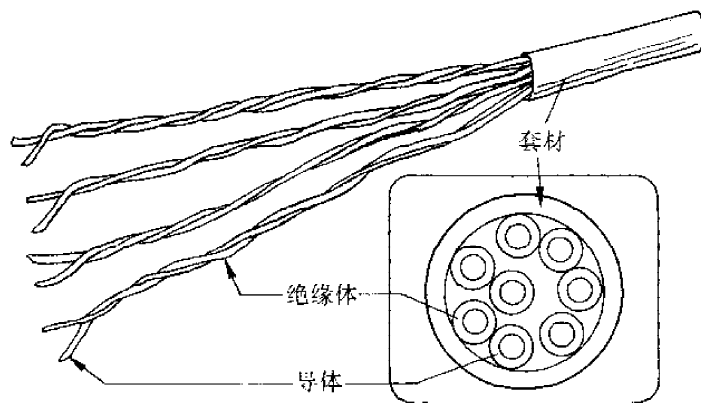


图 3-8-26 F-46 电缆被覆层

用 F-46 制造的电缆被覆层 (图 3-8-26) 具有高度阻燃性以及能使电缆高速传送等优点。化学工业用于制作耐腐蚀管道、阀门、容器、塔器衬里、过滤器,以及烧杯、烧瓶、盘子等器皿。原子能工业用于制作防腐材料及密封材料。医疗上用于制作修补心脏瓣膜和细小气管。

F-46 浓缩分散液可用作耐腐蚀涂层以及通过浸渍玻璃布、石棉布、石棉绳等来制造各种耐腐蚀制品。

(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海市有机氟材料研究所

商品名称 氟树脂 46

2. 中国科学院上海有机化学研究所

商品名称 氟树脂 46

3. 晨光化工研究院

4. 济南化工厂

5. Du Pont Co. (美国)

商品名称 Teflon FEP

6. ダイキン工業株式会社(日本)

商品名称 ネオフロン FEP

7. 三井・デュポンフロロケミカル株式会社(日本)

商品名称 テフロン FEP

第四节 乙烯-四氟乙烯共聚物

中文名称 乙烯-四氟乙烯共聚物

英文名称 ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, 缩写代号 E /TFE

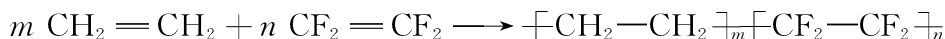
结构式 $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}_2]_m\text{—}[\text{CF}_2\text{—CF}_2]_n\text{—}$

(一) 发展简史

乙烯-四氟乙烯共聚物 (E /TFE) 又称氟塑料 40。1972 年由美国 Du Pont 公司开发投产。国内中科院上海有机化学研究所于 1966 年进行了扩大试验。

(二) 生产方法

E /TFE 可采用乳液、悬浮或辐射聚合等方法制取。以乳液聚合为例,在聚合釜内加入水、溶剂 (正丁醇、四氯化碳等)、乳化剂 (全氟辛酸钾等)和引发剂 (过硫酸钾等),向聚合釜通入摩尔比为 1:1 的乙烯、四氟乙烯单体,在 65~70℃和压力 3.0~4.0MPa 下进行乳液共聚反应,制得的乳液经冷冻、过滤、洗涤、干燥后得到 E /TFE 树脂。反应式如下:



(三) 性能

E /TFE 是一种半结晶性、半透明树脂,结晶度约 50%~60%,具有优异的综合性能,又可用普通热塑性塑料的成型方法加工。表 3-8-24 示出了日本旭硝子公司生产的 E /TFE 性能。

表 3-8-24 日本旭硝子公司的 E/TFE 性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.73~1.75	最高连续使用温度,℃	180
吸水性,%	<0.01	介电常数 60Hz~10 ⁹ Hz)	2.4~2.6
拉伸强度,MPa	41~47	介质损耗角正切	
伸长率,%	420~440	60Hz	6 × 10 ⁻⁴
拉伸弹性模量,MPa	500~800	10 ³ Hz	8 × 10 ⁻⁴
硬度 (R)	50	10 ⁶ Hz	5 × 10 ⁻³
摩擦因数	0.2	10 ⁹ Hz	1 × 10 ⁻²
软化点,℃	255~270	体积电阻率,Ω · cm	10 ¹⁷
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	9.4	耐电弧性,s	120

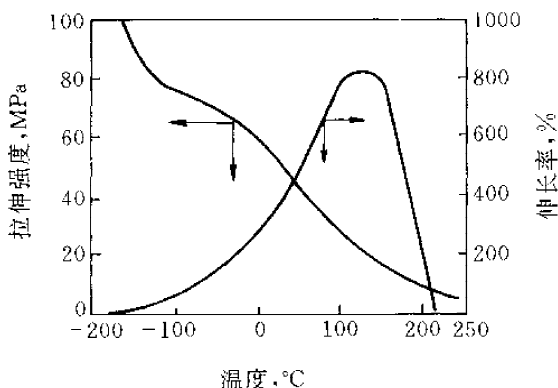


图 3-8-27 E/TFE 拉伸强度和伸长率与温度的关系

作为氟塑料中最轻品种的 E /TFE,相对密度 1.73 左右。它的拉伸强度、冲击强度和耐蠕变性均优于 PTFE,耐低温冲击强度是现有氟塑料中最好的。E /TFE 的拉伸强度和伸长率与温度的关系见图 3-8-27 所示。

E /TFE 的长期使用温度为 -60~180℃,短时可达 230℃。经玻璃纤维增强的品级长期使用温度可达 200℃。

E /TFE 是一种极好的绝缘材料,体积电阻率为 10¹⁷Ω · cm,介质损耗角正切很低,介电常数随频率的变化不大。

只有强氧化性酸 (如硝酸)、有机碱、磺酸等在高浓度、接近沸点下才对 E /TFE 有不同程度影响,因为它具有高度的化学稳定性。E /TFE 耐候性好,对水稳定,在沸水中浸渍 3 000h,其拉伸强度和伸长率基本保持不变。

由于共聚物中含有次甲基链节,可在辐射下产生部分分子间的交联,因此 E /TFE 在高能射线辐射下十分稳定,机械强度和耐热性反而有所提高。

(四) 成型加工

虽然可以用一般热塑性塑料的成型方法加工 E /TFE,但成型温度范围较窄,流动性较差,而且对成型模具有较强的粘着力,因而 E /TFE 成型时模具必须涂脱模剂,成型方法主要有模压、挤出、注射和涂覆等。

1. 模压成型

E /TFE 模压成型温度为 280~360℃,预成型压力为 5~12MPa,待物料在压机中呈现半塑化状态后,再升至 30~60MPa,在 280℃保温,然后冷却至 150℃以下,再用水冷至室温,脱模后即为成品。模压成型时必须涂以脱模剂,脱模剂为由甲基苯基硅氧烷配制成的浓度为 10%~20%的甲苯溶液,涂布在模具上后,在 300℃下干燥 2~3h,冷至室温即可。

2. 挤出成型

E /TFE 物料比容较大,必须先进行造粒后才能用一般的挤出机成型加工。挤出机的料筒、螺杆和模板应采用耐腐蚀、耐热的巴士合金、硅铁镍合金或高强度耐腐蚀镍钢合金。螺杆长径比为 20,压缩比为 3。表 3-8-25 示出了 E /TFE 管材的挤出成型工艺条件。

表 3-8-25 E/TFE 管材挤出成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		口模温度,℃	300~320
后部	270	螺杆转速,r/min	12
前部	300~320		

3. 注射成型

E /TFE 注射成型温度一般应控制在 300℃以上。由于结晶速度快,成型收缩率较大,在成型过程中应注意避免制品出现裂纹。对于成型设备的要求与挤出成型的一样,料筒、螺杆等与熔融物料接触的部位应使用耐腐蚀、耐热合金。模具可使用普通碳钢,但表面应镀铬。表 3-8-26 示出了 E /TFE 注射成型工艺条件。

表 3-8-26 E/TFE 注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		模具温度,℃	100
后部	295	螺杆转速,r/min	180
中部	315	注射压力,MPa	40~45
前部	330	保持压力,MPa	90
喷嘴温度,℃	330	成型周期,s	120

4. 涂覆

E /TFE 粉末适宜于用流动浸渍法、静电粉料涂饰法或旋转成型法等涂覆成型。粉料涂覆在金属、玻璃、石墨、陶瓷等材料上,可得到最厚为 5mm 的涂覆层。烧结温度一般为 290~310℃。涂覆时,E /TFE 粉料与无水乙醇配制成 4:6 的悬浮液,再用胶体磨或球磨制成 2~3μm 的细粉粒。

另外,如把 E /TFE 乳液流涎在铝箔上,达到一定厚度后将铝箔浸入稀盐酸中蚀去,便可得到完整透明的 E /TFE 薄膜。

(五) 应用领域

电子电器工业用于制造耐热电线被覆层、电缆护套、通讯卫星零件、微型电位器螺纹滑块、电池盒等。化学工业用作耐腐蚀设备、管道、容器、泵、阀等防腐涂层,用于制造垫圈、滤布、实验器皿等。原子能工业用于制造核反应堆用电气设备零部件等。汽车工业用于制造电气设备零件及燃料输送管等。此外,E/TFE 还用于制造齿轮,心脏起搏器绝缘材料,药品包装材料以及各种板材、棒材、薄膜和纤维等。

图 3-8-28 示出了用 E/TFE 制造的双层被覆耐热电线。主要利用了 E/TFE 的耐热性、电绝缘性、柔韧性和卷绕加工性等特点。

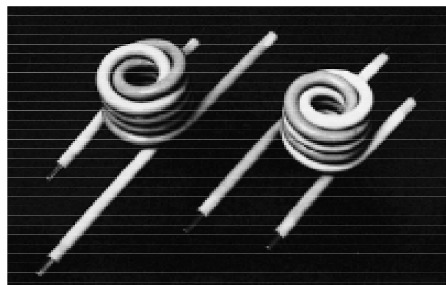


图 3-8-28 E/TFE 制造的双层被覆耐热电线

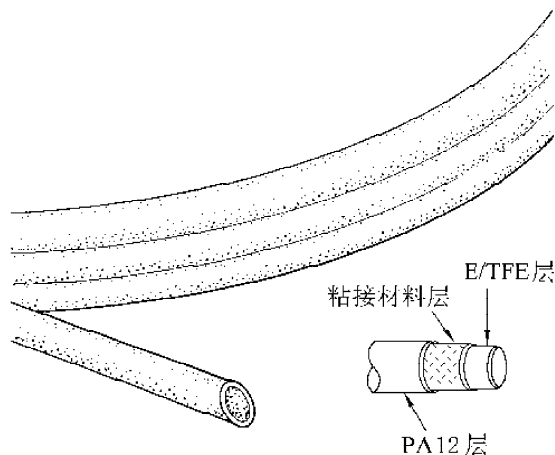


图 3-8-29 E/TFE 和 PA12 制造的汽车燃料管

图 3-8-29 示出了以 E/TFE 和 PA12 为原料,经层压成型制造的汽车燃料管。主要利用了 E/TFE 的耐油性和低燃料透过性等特点,以及 PA12 的耐油性、柔韧性、尺寸稳定性和易成型加工等特点。

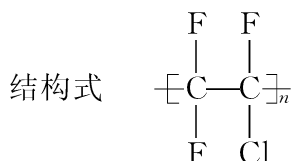
(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 中国科学院上海有机化学研究所
型号 FS-40、FS-40G
2. Du Pont Co. (美国)
商品名称 Tefzel ETFE
3. LNP Co. (美国)
型号 LF-1004、UF-1002 等
4. 旭硝子株式会社(日本)
商品名称 アフロン COP
5. ダイキン工業株式会社(日本)
商品名称 ネオフロン ETFE
6. 三井・デュポンフロロケミカル株式会社(日本)
商品名称 テフロン ETFE
7. Hoechst AG (德国)
商品名称 Hostaflon ET
8. Montedison S. P. A. (意大利)
商品名称 Montecatini TE

第五节 聚三氟氯乙烯

中文名称 聚三氟氯乙烯

英文名称 polychlorotrifluoroethylene, 缩写代号 PCTFE



(一) 发展简史

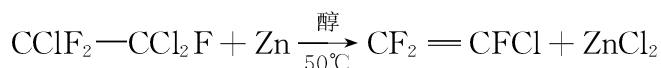
PCTFE 是最早开发成功并实现工业化生产的氟塑料。早在 20 世纪 30 年代,德国 Hoechst 公司就已研制成功。美国 1942 年研制成功,1946 年由 Allied Fibers & Plastics 公司实现工业化。生产 PCTFE 的还有美国 3M 公司,法国 Ugine Kuhlmann 公司,日本 ダイキン工业公司以及苏联等。

国内上海曙光化工厂 1966 年完成中试后投产。北京 621 厂 1971 年投产。

(二) 生产方法

1. 三氟氯乙烯制备

工业上一般用三氯三氟乙烷(氟利昂 113)为原料,在醇-锌粉悬浮液中于 50℃ 经脱氯而得。反应式如下:



2. 聚合

工业上主要采用悬浮聚合法和乳液聚合法生产 PCTFE。现以悬浮法为例介绍如下:在聚合釜中,以水为介质,过硫酸铵为引发剂,焦亚硫酸钠为还原剂,并加入 pH 缓冲剂,通入三氟氯乙烯,控制介质 pH = 2.54,于 25℃ 和 0.5MPa 压力下进行悬浮聚合,反应转化率为 70%~90%,反应结束后,回收未反应之三氟氯乙烯单体,聚合物经水洗、离心分离、气流干燥,得到白色粉状产品。生产工艺流程参见图 3-8-30。反应式如下:

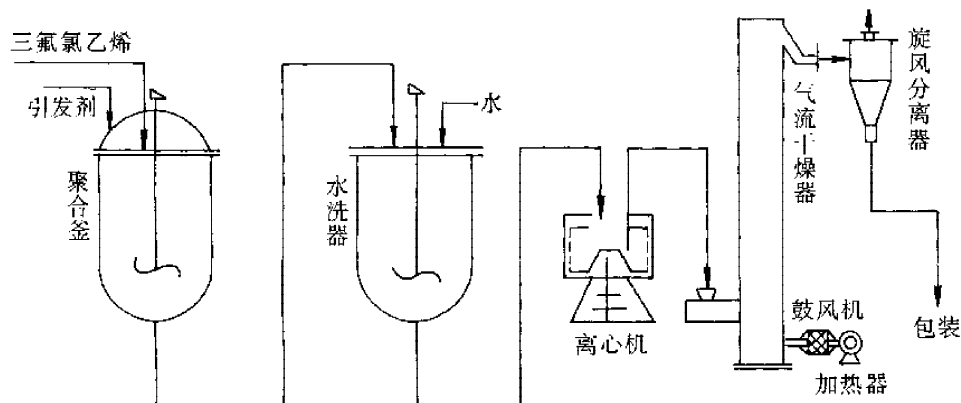
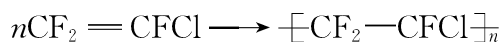


图 3-8-30 聚三氟氯乙烯悬浮聚合法生产工艺流程

(三) 性能

PCTFE 是一种结晶性聚合物,结晶度随热处理条件而异,最高可达 85%~90%。其特点是透明度高,制品具有良好的耐冷流性、耐磨性和尺寸稳定性,成型加工性能优良,与金属的粘接性好。表 3-8-27 示出了 PCTFE 的性能。

表 3-8-27 聚三氟氯乙烯的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	2.07~2.18	长期使用温度,℃	-200~200
吸水率,%	<0.01	热变形温度,℃	
拉伸强度,MPa	35	1.82MPa	75
伸长率,%	80~250	0.45MPa	125
拉伸弹性模量,MPa	1500	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	10.0
弯曲弹性模量,MPa	1700	氧指数,%	95
冲击强度(缺口),J/m	180	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{17}$
玻璃化温度,℃	58	介电常数	2.2~2.5
熔点,℃	215	介质损耗角正切	0.002~0.017
失强温度,℃	270	耐电弧性,s	>360

与 PTFE 相比,PCTFE 的机械强度和弹性模量较高,特别是压缩强度和耐冷流性明显优于 PTFE。

PCTFE 的机械性能随结晶度的不同而有所变化。高结晶度的 PCTFE 树脂透明度较差,但具有较高的机械强度、硬度和弹性模量,较低的伸长率,极强的抗液体和气体的渗透能力;低结晶度 PCTFE 树脂透明性好,伸长率和冲击强度较高。图 3-8-31、3-8-32 分别示出了 PCTFE 的结晶度与硬度和伸长率的关系。

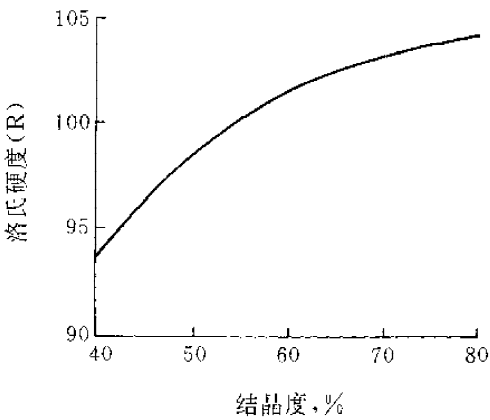


图 3-8-31 聚三氟氯乙烯结晶度与硬度的关系

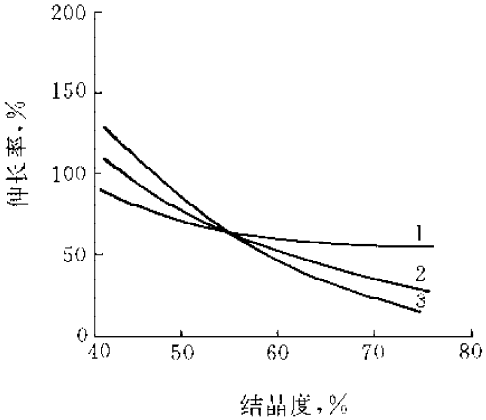


图 3-8-32 聚三氟氯乙烯结晶度与伸长率的关系
1—270℃,拉伸速度 80mm/min; 2—320℃,拉伸速度 5mm/min; 3—270℃,拉伸速度 5mm/min

PCTFE 的耐热性低于 PTFE,长期连续使用温度为 200℃。如果温度升至 300℃ 以上,它就会发生分解。图 3-8-33 为 PCTFE 的在高温空气下的热失重曲线。

PCTFE 具有十分突出的低温性能,可在 -200℃ 低温下长期使用。在液氧 (-183℃)和液氮 (-196℃)中浸渍,仍能保持一定的柔软性和冲击强度。

与 PTFE 不同, PCTFE 具有极性, 因此介电常数和介质损耗角正切较大。图 3-8-34 示出了 PCTFE 的体积电阻率与温度的关系。由图可知, 即使在 160℃ 这样较高的温度下, PCTFE 的体积电阻率也可达 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$; 在 80~90℃ 出现的下降曲率, 可以认为是分子中无定形部分的不纯离子的影响所致。

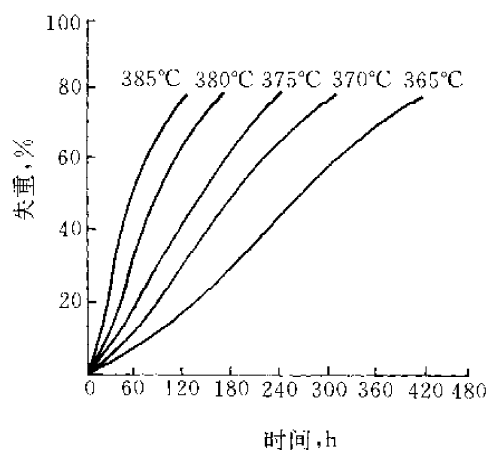


图 3-8-33 聚三氟氯乙烯在高温空气中的热失重曲线

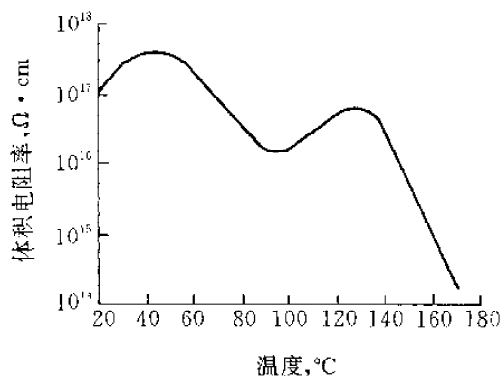


图 3-8-34 聚三氟氯乙烯的体积电阻率与温度的关系

PCTFE 的化学稳定性比 PTFE 稍差, 但仍优于其它工程塑料。它在熔融的碱金属, 新生元素氟, 高温下的氯磺酸, 高温高压下的氨或氯气中能被腐蚀, 但对强酸、强碱、强氧化剂、混合酸等都表现出很强的抵抗性。PCTFE 在常温下对几乎所有的有机溶剂均稳定, 但在高温下, 在四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、环己酮等有机溶剂中溶解或溶胀。

PCTFE 的吸水率极低, 3.175mm 厚的样品于水中 24h 后的吸水率几乎为零, 即使在水下也能保持其良好的尺寸稳定性和电绝缘性。

在所有的塑料中, PCTFE 具有最低的水-气渗透性, 不渗透任何气体, 是一种良好的屏障聚合物。

PCTFE 阻燃性优异, 具自熄性, 其氧指数高达 95%, 和 PTFE 具有同等水平。

另外, PCTFE 还具有优良的耐辐射、耐大气老化性能, 与金属的粘接性好, 也能自身熔接或焊接。

(四) 规格

表 3-8-28 为 PCTFE 树脂的化工行业标准 (HG2167—91) 的技术要求。

表 3-8-28 聚三氟氯乙烯树脂技术要求(HG2167—91)

指 标 \ 等 级	优 等 品	一 等 品	合 格 品
外观	白色均匀粉末, 无明显机械杂质		
薄板表面颜色	浅黄色, 不得含有机机械杂质		
筛余物 筛子孔径 500 μm), %	≤ 1.0		
表观密度, g/cm ³	≥ 0.5		
含水量, %	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.05
热稳定性, %	≤ 0.12	≤ 0.12	≤ 0.2

(续表)

指 标 \ 等 级	优 等 品	一 等 品	合 格 品
失强温度, °C	265~320	240~320	240~320
拉伸屈服强度, MPa	≥ 37.0	≥ 35.0	≥ 29.0
断裂伸长率, %	≥ 75	≥ 55	≥ 35
介质损耗角正切 (10^6 Hz)	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.01
介电常数	2.3~2.8	2.3~2.8	2.3~2.8
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$	$\geq 1 \times 10^{14}$	$\geq 1 \times 10^{14}$	$\geq 1 \times 10^{14}$
介电强度, kV/mm	≥ 15	≥ 15	≥ 15

(五) 成型加工

1. 成型特性

PCTFE 的熔点受结晶度的影响, 结晶度愈大熔点愈高, 熔点的大致范围在 212~217°C 之间。它的熔体粘度与分子量的 3.5 次方成正比。在通常的剪切应力下, 熔体呈牛顿流体性质, 只是在高剪切应力下, 高分子量的 PCTFE 熔体才显示出非牛顿流体的流动性质。PCTFE 可用一般热塑性塑料的方法成型加工, 但由于熔体粘度很高, 必须在很高的温度和压力下才能成型。另外, 其成型所需粘度下的温度与开始分解的温度十分接近, 因此成型的温度范围较为狭窄。PCTFE 可采用模压、挤出、注射和涂覆等方法成型加工。

2. 模压成型

先将一定量的原料填充到模具中, 加热到比失强温度低 0~10°C 的温度, 压机以 50mm/min 的速度推进, 压力为 4~10MPa; 合模后, 保压至全部均匀烧结, 然后立即冷却模具, 冷却过程将压力升至 10~50MPa, 保持此压力至冷却结束。烧结时间约为每毫米厚度 3.0~3.5min。制品的成型收缩率随压力和温度而异, 约为 0.5%~2.9%。使用颗粒料的加热时间比粉末料稍长, 压力也应略微增大。

3. 挤出成型

PCTFE 的挤出成型可采用普通的挤出机, 但螺杆、料筒要用不锈钢或镀铬的耐热钢。螺杆长径比应在 20 以上, 以采用浅螺纹计量型螺杆为宜。压缩比为 2~3。虽然 PCTFE 的熔体粘度很高, 即使无过滤网也能产生较高的背压, 但通常仍用一块 40~100 目的过滤网和一块孔径为 2.5mm 的过滤板。表 3-8-29 示出了 PCTFE 的挤出成型工艺条件。

表 3-8-29 聚三氟氯乙烯挤出成型工艺条件

项 目	管 材	薄 膜
料筒温度, °C		
后部	250	250
前部	290	290
机头温度, °C		
后部	310	320
前部	320	340~350
螺杆转速, r/min	15~20	15~20

挤出棒材时, 口模尺寸应比制品大 10%~15%。挤出细管, 模具内径应为制品外径的 3

倍;如为粗管,要采用定径套,从芯轴中通入压缩空气,使其膨胀并紧贴在定径套的内壁上,定径套的内径比模具内径大 1~2mm。挤出制品出模后一般应立即用水骤冷,以提高其透明度、韧性及伸长率,但厚壁制品,骤冷容易产生气泡,可适当放慢冷却速度。

用挤出法成型 PCTFE 薄膜时,挤出机应使用片机头。如果需加入增塑剂,则成型温度可降低 30~40℃。

4. 注射成型

PCTFE 在注射成型时,料筒温度控制在 260℃ 左右,喷嘴温度为 280~290℃,注射压力为 150~250MPa。为有利于注射,主流道和分流道要尽可能做得粗而短,最好采用大而圆的浇口。模腔每次注射量应为注射机容量的 40%~70%,如低于 40%,物料在料筒内滞留时间过长,容易引起老化;如高于 70%,物料受热不易均匀,将会导致制品性能劣化。模具温度一般控制在 130℃ 左右,如温度过高,虽然外观好,但成型周期将要延长。但是,对于一些形状复杂的制品,可以考虑将模具温度提高至 150℃。为消除制品的内应力,制品可在 120℃ 温度下进行数小时的后处理。制品的成型收缩率一般在 1.0%~1.5% 左右。

5. 涂覆成型

先将 PCTFE 细粉悬浮在醇、酮、二甲苯等有机溶剂中配制成悬浮液,然后采用喷涂法或浸渍法涂覆在钢、不锈钢、铝、镍、银、镉、锡等金属表面上,再经烧结后形成涂层或衬里。图 3-8-35 示出了 PCTFE 喷涂成型工艺流程示意图。

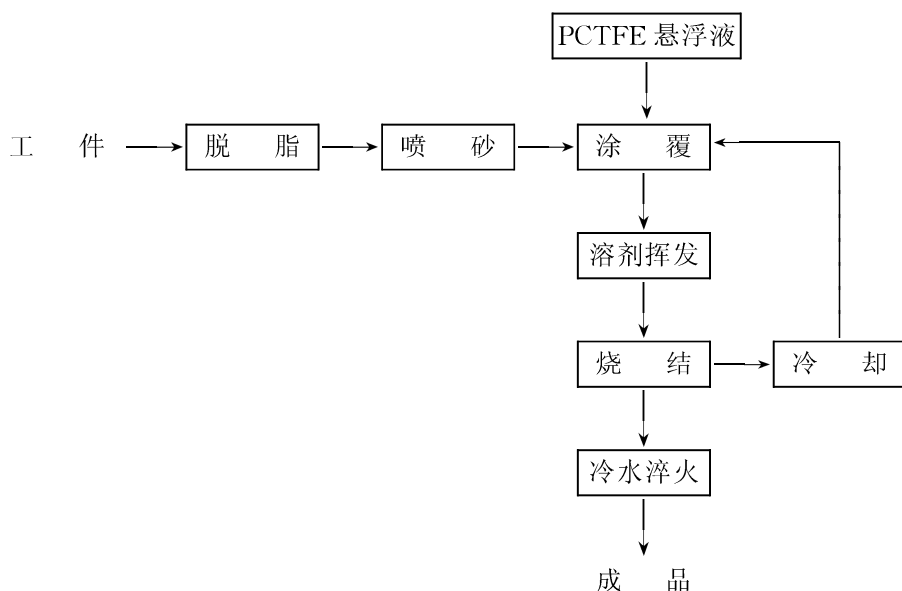


图 3-8-35 聚三氟氯乙烯喷涂成型工艺流程示意图

金属基材先要在 250~400℃ 的加热炉中焙烧 1h,再经脱脂和喷砂处理。第一次喷涂先得到厚度为 0.05mm 的底层,以后反复喷涂厚度均不应大于 0.2mm。烧结温度为 250~270℃,烧结时间 1~3h,但最后一次需将时间增长至 10~15h。由于 PCTFE 是结晶性聚合物,涂层缺乏挠曲性,因此烧结后宜用冷水淬火,以便降低其结晶度,得到透明、挠曲性优良的涂层。表 3-8-30 列举了涂层在水中骤冷和在炉内慢冷性能的比较。

表 3-8-30 聚三氟氯乙烯涂层不同冷却方式性能的比较

项 目	水中骤冷	炉内慢冷
拉伸强度, MPa	29.4	43.1
伸长率, %	129	<10
密度, g/cm ³	2.112	2.163
结晶度, %	36	82
邵氏硬度	85	91

(六) 应用领域

PCTFE 在机械、电子电器、化学工业等领域均有着广泛的应用。

1. 机械

利用 PCTFE 优良的耐冷流性,较高的抗压强度,可用作机械设备的结构材料;利用它比铝和陶瓷更优良的阻气性,可用作高真空系统的密封材料,以及液化气槽车配管和阀门的密封材料;利用它的透明性,可用于制造透明配管及水准仪;利用它优良的耐冷流性、耐蠕变性、耐磨性、尺寸稳定性和机械切削性,可用于制造尺寸精度高的机械零部件,如阀门座、自锁螺旋、自润滑齿轮及轴承、“O”形圈、滑轮和制动器等。

由于 PCTFE 耐低温性极好,可在接近 -200°C 的低温下使用,因此常用于制作低温下工作设备的零部件,如液氧和液氢装置的密封垫圈等。

由于 PCTFE 可以用注射成型等热塑性塑料的成型方法加工,所以能制得比 PTFE 形状更为复杂的制品。

2. 电子电器

在电子电器领域,利用 PCTFE 优异的阻燃性能和良好的电绝缘性能,可用于制造各种电子电器设备的零部件,如底座、插座、线圈轴、接插件、断路器、开关、电阻套筒和印刷电路板等。PCTFE 还广泛用于制作电线被覆材料及电缆护套等。

3. 化工

由于 PCTFE 化学稳定性优异,尺寸精度高,吸水性极低,所以在化工领域的应用相当广泛。主要用于制作耐腐蚀垫料、导管、衬里阀、耐腐蚀泵及涂层等。

1) 耐腐蚀垫料 PCTFE 制作的耐腐蚀垫料,具有卓越的化学稳定性和高压压缩强度,拉伸强度可达 40MPa,压缩强度高达 560MPa。

2) 导管 PCTFE 制造的导管具有透明性、耐热性和高强度等特点,可用来制作化工设备的液面计、腐蚀介质导入管等。

3) 衬里阀 PCTFE 衬里阀生产历史悠久,规格品种齐全,能抵抗各种浓度的硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、各种有机酸、强碱、氧化性介质,以及多种有机溶剂和其它强腐蚀性介质的侵蚀。使用温度范围 $-50\sim 130^{\circ}\text{C}$,最高使用压力 2.5MPa,耐真空度 73.3kPa 左右。

4) 耐腐蚀泵 PCTFE 制造的耐腐蚀泵,在国内外应用极广,主要包括离心泵和液下泵两类。用于输送不含固体颗粒,温度不高于 100°C 的任意浓度的各种强酸、强碱及强氧化剂等腐蚀介质。其耐腐蚀性能明显优于不锈钢泵、衬胶泵和氯化聚醚泵。

5) 涂层 PCTFE 悬浮液用作耐腐蚀涂层的应用非常广泛。例如,反应釜内壁涂覆

PCTFE, 不仅能耐酸、碱等腐蚀性介质, 而且能承受急冷、急热等物理变化; 硫酸反应塔、盐酸洗涤塔内壁涂覆 PCTFE, 比衬铅板、酚醛塑料或石棉胶泥要耐用得多; 贮槽或槽车内壁涂覆 PCTFE, 能耐高低温液体及各种腐蚀性介质; 对于热交换器来说, 因管子内部难于涂层, 一般只能在管外、外壳或折流花板处涂层, 制作方法是, 先将每根管子的管外用 PCTFE 涂层, 然后把各根管子在花板上用填料匣或含氟橡胶密封, 虽然制造较繁, 造价高, 但维修方便, 各根管子可独立修理。

4. 其它

在军事和宇航工业领域, PCTFE 可用于制造兵器用引信风帽, 导弹用红外光学窗, 核能船舶和核能潜艇中的关键密封材料, 飞机驾驶员使用的液氧救生面罩上的密封和开关部件, 以及火箭液体燃料的密封垫圈等。

在医疗器械领域, PCTFE 可用于制造注射器、滤血器以及紫外线杀菌的医疗器材等。

另外, PCTFE 薄膜可用作精密零件的包装材料和标示板的保护薄膜。用 PCTFE 制造的标示板保护薄膜, 不仅透明性好, 而且具有优异的防水性。

(七) 主要生产厂家及商品名称

1. 上海曙光化工厂

2. 北京 621 厂

3. Allied Fibers & Plastics Corp. (美国)

商品名称 Aclon

4. 3M Co. (美国)

商品名称 Kel-F

5. Ugine Kuhlmann (法国)

商品名称 Voltalef

6. ダイキン工業株式会社(日本)

商品名称 ネオフロン CTFE

7. Montedison S. P. A. (意大利)

商品名称 Edifren

8. Hoechst AG (德国)

商品名称 Hostaflon C

第六节 乙烯-三氟氯乙烯共聚物

中文名称 乙烯-三氟氯乙烯共聚物

英文名称 ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer, 缩写代号 E CTFE

结构式 $[-CH_2-CH_2-]_m[-CF_2-CFCl-]_n$

(一) 发展简史

乙烯-三氟氯乙烯共聚物又称氟塑料 30, 1971 年由美国 Allied Chemical 公司首先投产。国内上海化工研究院、上海市有机氟材料研究所和上海曙光化工厂以辐照引发聚合法于 1977 年研制成功, 并进行了中试。上海化工研究院批量生产。

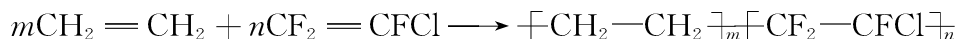
(二) 生产方法

E CTFE 是由乙烯与三氟氯乙烯以 1 : 1 摩尔比共聚制取, 聚合物具有乙烯和三氟氯乙烯交替链节结构。

E CTFE 主要采用化学引发聚合和辐照引发聚合方法制取。

1. 化学引发聚合

在不锈钢反应釜中加入有机溶剂二氯四氟乙烷, 冷却至 -78°C , 再按一定配比加入三氟氯乙烯和乙烯, 再加入三乙基硼-乙醚为引发剂, 反应数小时, 得到两种单体交替的聚合物, 经分离、洗涤、干燥即得产品。反应式如下:



2. 辐照引发聚合

在不锈钢反应釜中加入有机溶剂三氟三氯乙烷及所需配比的三氟氯乙烯和乙烯, 在室温下, 用钴 60 射线进行辐照, 总剂量约 5 000Gy, 所得粉状共聚物经干燥后即成为成品。

(三) 性能

E CTFE 的性能特点是机械强度高, 熔融成型加工性优良。其机械强度、耐磨性和耐蠕变性优于 PTFE、FEP 及 PFA; 耐低温性优良, 低温冲击强度高, 长期使用温度为 $-80\sim 170^{\circ}\text{C}$; 有突出的耐辐照性和阻燃性; 耐油性和耐候性优良; 耐化学腐蚀性优于 E TFE 和聚偏氟乙烯, 在室温下不被一般酸、碱、氧化剂和还原剂所侵蚀, 120°C 以下在所有通用有机溶剂中不溶解, 但高温下能被氯代溶剂侵蚀。

表 3-8-31 列举了美国 Allied Chemical 公司 E CTFE 的性能。

表 3-8-31 Allied Chemical 公司 E/CTFE 性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.65	1.82MPa	60
成型收缩率, %	2.0~2.5	最高使用温度 (连续), $^{\circ}\text{C}$	149~171
拉伸强度, MPa		耐辐照性	
23 $^{\circ}\text{C}$	49	$5\times 10^5\text{Gy}$ 辐照后拉伸强度, MPa	31.5
200 $^{\circ}\text{C}$	1.8	$1\times 10^6\text{Gy}$ 辐照后拉伸强度, MPa	29.5
伸长率, %		$5\times 10^5\text{Gy}$ 辐照后伸长率, %	100
23 $^{\circ}\text{C}$	200	$1\times 10^6\text{Gy}$ 辐照后伸长率, %	65
200 $^{\circ}\text{C}$	24	体积电阻率, $\Omega\cdot\text{cm}$	10^{17}
弯曲弹性模量, MPa	1 650	介电强度, kV/mm	20
熔点, $^{\circ}\text{C}$	240	介电常数 (10^6Hz)	2.5
热变形温度, $^{\circ}\text{C}$		介质损耗角正切 (10^6Hz)	9×10^{-3}
0.45MPa	115		

(四) 成型加工

在氟塑料中, E CTFE 的成型加工性能较好。其熔体流动性与挤出级高密度聚乙烯相似, 除了成型温度较高外 (熔点 240°C), 其它成型工艺基本相仿, 即可用一般热塑性塑料的成型方法加工。常用的成型方法有注射、挤出、模压和涂覆等。

表 3-8-32、3-8-33 分别示出了 E CTFE 的注射成型和管材挤出成型的工艺条件。

表 3-8-32 E/CTFE 注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		模温,℃	100
后部	240~250	注射压力,MPa	30~45
中部	260~270	螺杆转速,r/min	180
前部	280~290	成型周期,s	120
喷嘴温度,℃	280~290		

表 3-8-33 E/CTFE 管材挤出成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
料筒温度,℃		机头温度,℃	270~300
后部	230~240	螺杆转速,r/min	12
前部	250~260		

E/CTFE 的模压成型工艺条件:温度 225℃,压力 7~14MPa。以 E/CTFE 粉末为原料,通过流动浸涂法、静电粉料涂饰法或旋转成型法可进行涂覆加工。

(五) 应用领域

E/CTFE 主要用于电子电器、化工和机械等领域。

在电子电器领域,E/CTFE 用于制造电线绝缘层,电缆护套,核反应堆用电器设备零部件,微型电位器正反螺纹滑块,电池盒,电器用可收缩管等。

在化工领域,E/CTFE 用于制造管道、管件、阀门、泵、贮槽和塔器的防腐衬里、垫片、滤布、化学药品包装容器等。

在机械领域,E/CTFE 用于制造齿轮、轴承、薄壁结构件、低温下使用的机械零件及密封材料等。

另外,E/CTFE 还用于制造各种板材、棒材、薄膜、不燃性纤维用品以及心脏起搏器用绝缘材料等。

(六) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 上海化工研究院

2. Allied Chemical Co.(美国)

商品名称 Halar

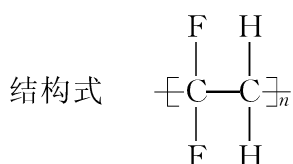
3. 苏联

型号 Ф-30

第七节 聚偏氟乙烯

中文名称 聚偏氟乙烯

英文名称 polyvinylidene fluoride,缩写代号 PVDF



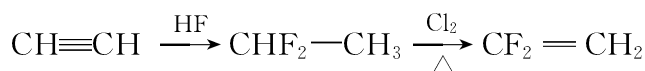
(一) 发展简史

1961年由美国 Pennwalt 公司首先投产。20世纪70年代,日本、德国、法国、比利时等国也先后进行了聚偏氟乙烯的生产。国内于1966年由中科院上海有机化学研究所完成中试,1970年由上海曙光化工厂投产。

(二) 生产方法

1. 偏氟乙烯制备

1) 以乙炔为原料 由乙炔和氟化氢反应生成1,1-二氟乙烷,再与氯气一起通入镍铬管中,在750℃高温下反应生成偏氟乙烯,经水洗、干燥、冷冻液化和分馏而得。反应式如下:

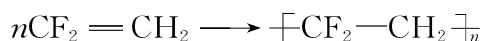


2) 以1,1-二氟-1,2-二氯乙烷为原料 由1,1-二氟-1,2-二氯乙烷在乙酰胺溶液中使用锌脱氯而得。反应式如下:



2. 聚合

工业上,一般采用悬浮聚合法或分散聚合法生产聚偏氟乙烯。悬浮聚合法生产工艺:在聚合釜中以水为介质,过硫酸钾为引发剂,加入少量硼酸、盐酸或硫酸,调节pH值在4~6的范围,通入偏氟乙烯,在反应温度为80℃,压力为3.2MPa下聚合,得粉状聚合物,再经洗涤、干燥得产品。反应式如下:



(三) 性能

PVDF为白色粉末状结晶聚合物,机械强度高,耐磨性优异。表3-8-34列举了美国 Pennwalt 公司 PVDF 性能。

表 3-8-34 Pennwalt 公司聚偏氟乙烯性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.75~1.78	最高使用温度(连续),℃	149
吸水率,%	0.04~0.06	线膨胀系数, $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$	7.9~14.2
拉伸强度,MPa	35.9~51.0	热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$	0.101~0.126
拉伸弹性模量,GPa	1.34~1.51	维卡软化点,℃	154~164
弯曲弹性模量,GPa	5.93~7.45	氧指数,%	44
压缩弹性模量,GPa	5.52~6.90	介电常数(60Hz)	8.4
邵氏硬度(D)	80	(10^6Hz)	6.1
冲击强度(缺口), J/m	160~549	介质损耗角正切(60Hz)	4.9×10^{-2}
热变形温度(0.46MPa),℃	112~140	(10^6Hz)	1.6×10^{-2}
(1.82MPa)	80~90	体积电阻率, $\Omega\cdot\text{cm}$	2×10^{14}

1. 力学性能

PVDF的结晶度约为68%,其中最有代表性的晶型是Ⅱ型(α型,平面锯齿型)和Ⅰ型(β型,斜方晶型)。这两种晶型结构在常温下能稳定存在,在PVDF的成型制品中它们经常是

共存的,制品的物理机械性能受这两种晶型比例的影响。Ⅲ型(γ 型)是由高压结晶化和高压热处理得到的,但很少存在。另外还有Ⅱ_p型(极化Ⅱ型),是由Ⅱ型在高压电场作用下极化后产生,它们相互间的转变情况见图 3-8-36 所示。

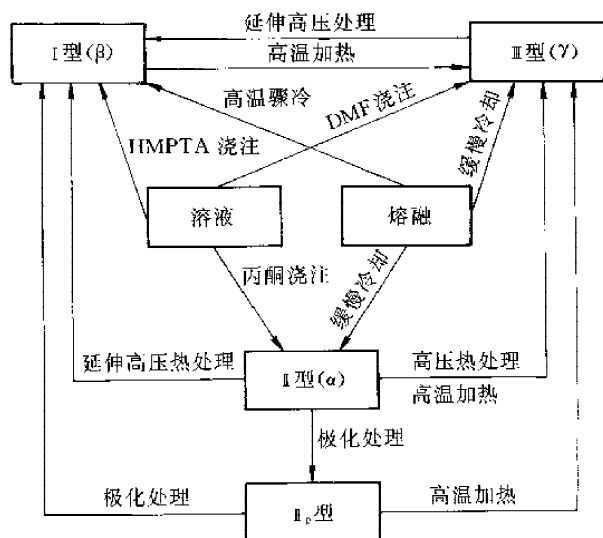


图 3-8-36 聚偏氟乙烯的结晶转变

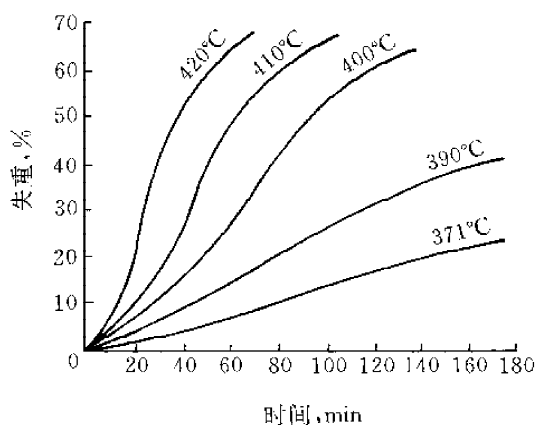


图 3-8-37 聚偏氟乙烯在高温空气下的热失重曲线

PVDF 的机械强度高于 PTFE,并具有优良的抗压性能和耐蠕变性。PVDF 薄膜具有优良的耐挠曲性,挠曲寿命高达 75×10^3 次。

2. 热性能和耐辐射性

PVDF 的熔点为 $165 \sim 185^\circ\text{C}$,玻璃化温度 -35°C ,长期连续使用温度范围 $-70 \sim 150^\circ\text{C}$,热分解温度 316°C 以上。图 3-8-37 示出了 PVDF 在高温空气下的热失重曲线。

PVDF 的耐辐射性能优于 PTFE,在经受波长为 $200 \sim 400\text{nm}$ 的紫外线照射一年后,性能基本不变;在经受辐射剂量为 10^7Gy 以下的 γ 射线照射时,机械性能反而有所提高,这是因为在 γ 射线作用下,分子间会产生一定程度的交联。

3. 电性能

PVDF 具有较大的极性,介电常数很高,介质损耗角正切也大(参见表 3-8-34),电性能受到晶体结构和结晶度等影响,十分敏感,因此在使用时必须充分注意。

PVDF 的体积电阻率为 $2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,与 PTFE 和 PCTFE 相比,具有明显的差距。它的介电强度也较低,厚度为 3.2mm 的 PVDF 薄膜,介电强度仅有 5.05kV/mm 。但 PVDF 与 PTFE 一样,具有极低的吸水性,因此在高湿度及浸渍水的环境下,电性能没有明显下降。

4. 耐化学药品性

PVDF 的耐化学药品性不及 PTFE 和 PCTFE。它对无机酸、碱具有优良的抵抗性,但对有机酸和有机溶剂的抵抗性则较差,在室温至 100°C 温度下,对 PVDF 具有溶解或溶胀作用的有二甲基亚砷、丙酮、丁酮、戊二酮、环己酮、醋酸、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯、碳酸二乙酯、二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、环氧乙烷、四氢呋喃、二氧杂环己烷等。表 3-8-35 示出了 PVDF 的耐化学药品性。

表 3-8-35 聚偏氟乙烯的耐化学药品性

化学药品名称	质量变化, %	拉伸屈服强度, MPa	拉伸断裂强度, MPa	伸长率, %
95%硫酸	0	50.0	40.6	280
发烟硝酸	0	48.5	41.1	415
醋酸	6.4	41.0	40.5	338
35%盐酸	0	53.5	38.9	165
85%磷酸	0	51.0	34.5	258
甲酸	1.7	48.0	36.0	248
50%氢氧化钠	0	51.5	38.9	219
氨水	0	51.0	47.5	429
三乙胺	2.9	46.0	46.9	425
苯胺	4.4	41.5	37.5	219
吡啶	5.8	33.5	50.1	400
正庚烷	0.1	49.0	38.9	350
苯	3.5	45.0	53.8	414
甲苯	2.6	42.0	39.8	344
四氯化碳	1.9	48.0	44.1	400
二氯苯	2.0	47.0	34.5	260
乙醇	1.0	46.0	35.8	310
苯酚	1.8	45.0	51.5	395
醋酸乙酯	7.0	34.5	33.2	395
丁酮	7.0	29.5	39.4	347

(四) 规格

表 3-8-36 为聚偏氟乙烯企业标准。

表 3-8-36 聚偏氟乙烯企业标准

项 目	指 标	项 目	指 标
色泽	白色至微黄色	拉伸强度, MPa	≥ 39.2
熔点, $^{\circ}\text{C}$	160~180	溶解度	含固量 15%, 在二甲基乙酰胺溶剂中全溶
含水率, %	≤ 0.08		

(五) 成型加工

1. 成型特性

PVDF 的熔点受聚合温度及分子结构影响, 一般来说, 聚合温度愈低, 熔点愈高; 分子结构中头-头或尾-尾结构愈多, 熔点愈低。其熔点范围一般在 165~185 $^{\circ}\text{C}$ 之间。由于 PVDF 的熔点与分解温度相差 130 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 故热稳定性较好。通常在 220~270 $^{\circ}\text{C}$ 时的熔体粘度能满足注射、挤出成型的要求。其熔体具有非牛顿流体的流动性质, 而且其流动特性受到处于熔融状态时间长短的影响, 时间越长熔体粘度越大, 这给 PVDF 的成型加工提出了更高要求。

PVDF 可采用模压、注射、挤出、涂覆等方法成型。

2. 模压成型

先把经过预热的原料粉末填充入 165 $^{\circ}\text{C}$ 的模具中, 在 190~205 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和 14MPa 压力

下进行压缩成型,保压时间约为 5min,然后将模具冷却至 90℃左右,即可取出成品。模压成型的模具应选用镀铬硬钢或高镍不锈钢。

3. 注射成型

注射成型时的料筒温度应控制在 230~280℃的范围内,模具温度 80~140℃,对于形状复杂及厚度小于 5mm 的薄壁制品,模具温度还可适当提高。注射压力为 100~150MPa,成型周期 40~60s。PVDF 制品的成型收缩率极低,通常仅为 0.03%。

4. 挤出成型

可采用普通挤出机,选用等螺距螺杆,长径比为 16~20,压缩比为 2。螺杆和料筒应采用特殊耐热耐蚀合金,模具可用不锈钢镀铬材料。挤出时料筒温度控制在 220~260℃,口模温度 230~275℃。可用于挤出板、棒、管、薄膜等产品。挤出制品如为薄壁制品可用水冷却,如是 6mm 以上的厚壁制品,应置于烘箱中缓慢冷却。

5. 流涎浇铸成型

流涎浇铸成型主要用于制造薄膜。以二甲基乙酰胺为溶剂,将 PVDF 配制成含固量为 20%的溶液,流涎在铝箔上,经 204~316℃热熔后,用水急冷可制得厚度为 0.051~0.076mm 的强韧性薄膜。若用含固量为 45%的分散液流涎浇铸,可制得厚度为 0.10~0.15mm 的强韧性薄膜。另外,这种分散液还可进行喷涂成型。

(六) 应用领域

1. 电子电器

PVDF 在电子电器上的应用具有特殊的地位,即它被广泛用于制作性能优异的压电、热电敏感元件。

PVDF 的压电性能,起因于经拉伸后改变结晶形态的薄片,在高温下施以强电场,可使其分子偶极取向形成永久极化。与其它压电材料相比,PVDF 具有以下优点:

- ① 柔韧性好;
- ② 成型加工性好,能薄膜化和大面积化;
- ③ 电压输出常数大;
- ④ 音响阻抗小;
- ⑤ 机械共振性小,能获得衰减好的短脉冲,因此超声波的分辨能力好;
- ⑥ 绝缘性和耐介电性好;
- ⑦ 能在任何方向都显示相同的压电性。

用 PVDF 压电材料作为直接振动膜,已用于头戴式受话器、高音扬声器的制造。这种振动膜,厚度小,电场强度大,不需要特别的输入变压器,只要输入 3V 电压,便可得到 100dB 的声压级;质量轻,结构简单,从低音到高音整个音域都显示了优良的再现性。

PVDF 压电材料在音响和机械性能方面与水及人体的匹配性好,因此被用于制造超声波探触器、听诊用传感器、胎儿心声记录器及血压测定传感器等。

用 PVDF 作为将热能转变为电能的热电材料,具有输出电压大,信号分辨能力强等特点,已用于热光导摄像管、红外线探测传感器、火灾报警器和接触温度计的制造。

由于 PVDF 强度高、耐磨、耐折,在电子电器领域还可用于制造电线电缆被覆层、接线板、热收缩管以及印刷电路板等。

2. 化工

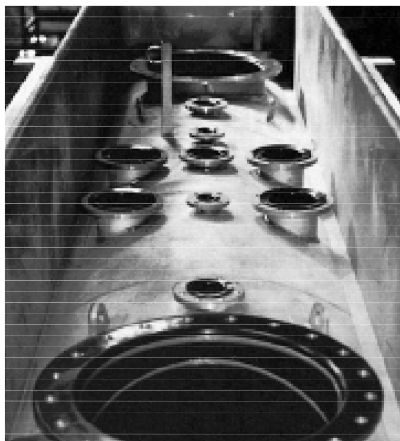


图 3-8-38 聚偏氟乙烯制造的
槽车配管密封垫圈

在化工领域, PVDF 常用于制造化工管道、泵、阀门、贮槽等的防腐衬里, 化工设备的密封垫圈, 耐腐蚀齿轮、轴承以及水性涂料等。图 3-8-38 示出了用 PVDF 制造的用于槽车配管连接的密封垫圈。主要利用了 PVDF 的耐化学药品性、耐磨性和密封性等特点。

3. 其它领域

在军事工业领域, PVDF 可用于制造压电引信, 火箭和飞机的连接电线, 推进剂燃料密封材料等。在建筑领域, PVDF 可用作室内外建筑的装饰和防护用涂层或薄膜。在半导体领域, 近年来, 国外用 PVDF 制作的纯水配管的需要量正在逐年增大。

(七) 主要生产厂家及商品名称

1. 上海曙光化工厂
2. 晨光化工研究院
3. Pennwalt Corp. (美国)
商品名称 Kynar
4. Diamond Shamrock Corp. (美国)
商品名称 Dalvor
5. 吴羽化纆工业株式会社(日本)
商品名称 KF ポリマー
6. ダイキン工业株式会社(日本)
商品名称 ネオフロン VDF
7. 昭和电工株式会社(日本)
商品名称 Forafion
8. 三菱油化株式会社(日本)
商品名称 Kynar
9. Dynamit Nobel AG (德国)
商品名称 Dyflor
10. Ugine Kuhlmann (法国)
商品名称 Forafion
11. Solvay S. A. (比利时)
商品名称 Solef

第八节 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物

中文名称 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物

英文名称 chlorotrifluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer

结构式 $[-CF_2-CFCl]_m[-CF_2-CH_2]_n$

(一) 发展简史

三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物主要有两种产品, 即 F23-19 和 F23-14。F23-19 是三氟氯

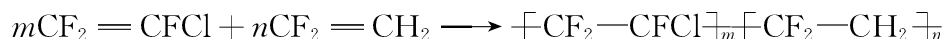
乙烯与偏氟乙烯按 9:1 (摩尔比)组成的结晶性聚合物;F23-14 是三氟氯乙烯与偏氟乙烯按 4:1 (摩尔比)组成的非晶态聚合物。

F23-19 由苏联在 1960 年首先投产;F23-14 由美国 3M 公司在 1959 年首先投产。

国内上海市有机氟材料研究所于 1966 年完成了这两个产品的扩试并通过了技术鉴定。上海曙光化工厂和晨光化工研究院投产。

(二) 生产方法

F23-19 采用悬浮聚合法。在聚合釜中,以水为介质,过硫酸钾和偏重亚硫酸钠为引发剂,硼砂为缓冲剂,全氟辛酸钠为分散剂,按规定比例加入三氟氯乙烯和偏氟乙烯两种单体,在温度 45℃ 下进行悬浮聚合。聚合起始压力 1.3MPa,当压力降至 0.2MPa 时终止聚合。聚合反应产物经凝聚、洗涤、干燥后得产品。反应式如下:



F23-14 也采用悬浮聚合法。在聚合釜中,以水为介质,过硫酸钾和偏重亚硫酸钠为引发剂,四氯化碳为调节剂,按规定比例加入三氟氯乙烯和偏氟乙烯两种单体,在 25℃ 和 1.6MPa 压力下进行悬浮聚合,聚合过程中需补加部分偏氟乙烯单体。聚合反应产物经凝聚、洗涤、干燥后得粉末状产品。反应式同 F23-19。

(三) 性能

F23-19 为 PCTFE 的重要改性品种。与 PCTFE 相比,其物理机械性能和化学性能相似,某些性能得到了改善。例如,PCTFE 在 120℃ 使用时,会迅速发生重结晶,影响其强韧性和透明度,而 F23-19 在 170℃ 温度下也不会发生重结晶,仍能保持良好的机械性能和透明度;又如,F23-19 的熔点较 PCTFE 低,熔体流动性较好,成型加工较容易,加工后的制品透明,韧性好。表 3-8-37 示出了 F23-19 的性能。

表 3-8-37 F23-19 性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	2.02	伸长率, %	≥120
吸水率, %	≤0.02	失强温度, °C	240~300
拉伸强度, MPa	28	热分解温度, °C	310

F23-14 为非晶形共聚物,分子量较低,透明性好,吸水率极低,与金属、木材、陶瓷、纸张等的粘接性好,耐低温性优异,在 -190℃ 仍能保持一定的韧性。F23-14 耐腐蚀性优良,对强氧化性酸,如浓硫酸、发烟硝酸,以及液氧等具有很强的抵抗性,还能耐燃料油,但在酮、酯、苯、氯代烷烃等有机溶剂中溶解或溶胀。F23-14 还具有优良的电绝缘性。表 3-8-38 示出了 F23-14 的性能。

表 3-8-38 F23-14 性能

项 目	数 值	项 目	数 值
拉伸强度, MPa	29.4	介电常数	2.5
伸长率, %	100~300	体积电阻率, Ω·cm	2×10 ¹⁶
长期使用温度, °C	-190~110	介电强度, kV/mm	30~40

(四) 规格

表 3-8-39、3-8-40 分别示出了上海曙光化工厂 F23-19 和 F23-14 的企业标准。

表 3-8-39 上海曙光化工厂 F23-19 企业标准

项 目	优 级 品	模压料,民用一级品	模压料,民用二级品
外观	白色粉末,无可见杂质	白色粉末,无可见杂质	白色粉末,无可见杂质
失强温度,℃	≥300	≥280	≥250
热失重, %	≤0.2	≤0.2	≤0.2
拉伸强度, MPa	≥27.4	≥27.4	≥24.5
伸长率, %	≥120	≥120	≥90
含水率, %	≤0.02	≤0.02	≤0.02

表 3-8-40 上海曙光化工厂 F23-14 企业标准

项 目	指 标
外观	白色粉末,无机械杂质
溶解度	含固量 15%~20%,于 25%丙酮、25%甲苯、25%醋酸丁酯中全溶
粘度	按需要定

(五) 成型加工

F23-19 可用一般的设备及成型方法加工。应根据树脂的不同失强温度,选用合适的加工方法。失强温度为 245~255℃的树脂,适用于注射和挤出成型;失强温度为 260~275℃的适合于先制成悬浮液,再用于涂覆成型;失强温度为 290~300℃的适合于模压成型。各种成型方法的工艺条件与 PCTFE 相仿。

由于 F23-14 分子量较低,主要用作涂层。加工时先将 F23-14 溶于酮类或酯类有机溶剂中配成溶液,再用喷涂、刷涂、浸涂等工艺,涂覆在金属、织物、橡胶、纸张等表面形成涂层。

(六) 应用领域

F23-19 主要用于制作耐腐蚀光学透明制品及其它耐腐蚀制品,电绝缘制品等,如耐腐蚀视镜,透红外线制品,低频电流导线的绝缘层,电缆护套等。另外,F23-19 还可与 PCTFE 共混制作模压塑料。

F23-14 主要用作防腐性和保护性涂层,如涂覆于金属表面,可耐发烟硝酸、浓硫酸等强腐蚀性物质;在生理盐水瓶橡皮塞表面涂一层 F23-14 后,可防止生理盐水被橡皮塞所污染;在档案文件表面喷涂 F23-14 后,可防止纸张吸潮发霉,且具有阻燃性。

(七) 主要生产厂家及商品名称

1. 上海曙光化工厂

F23-19、F23-14

2. 晨光化工研究院一分院

F23-19

3. 晨光化工研究院二分院

F23-14

4. 3M Co. (美国)

商品名称 Kel-F-800、-820

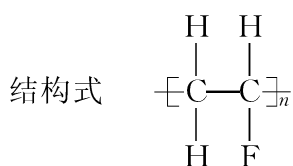
5. 苏联

商品名称 Фторпласт-3М

第九节 聚 氟 乙 烯

中文名称 聚氟乙烯

英文名称 polyvinylfluoride, 缩写代号 PVF



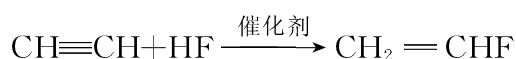
(一) 发展简史

PVF 最早由美国 Du Pont 公司于 1963 年投产。国内在 20 世纪 60 年代由中科院长春应用化学研究所、浙江省化工研究所进行试制,浙江省化工研究所 1976 年投产。

(二) 生产方法

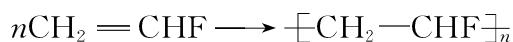
1. 氟乙烯的制备

以乙炔和氟化氢为原料,在催化剂作用下经加成反应制取。从室温到 400℃ 都能进行加成反应,关键在于催化剂的选择。常用的催化剂有 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 AlF_3 、 ZnO 和 BF_3 等。例如,将乙炔和氟化氢混合气体(摩尔比 1 : 1.5)在 40℃ 以一定的空间速度,通过炭为载体的装有 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 催化剂的反应器,即可得到转化率为 86% 的氟乙烯。粗单体经水洗、干燥、压缩液化后,送入低温加压分馏塔蒸馏出精单体。反应式如下:



2. 聚合

在不锈钢聚合釜中,以水作介质,偶氮二异丁脒盐酸盐为引发剂,通入氟乙烯单体,至釜内压力为 2MPa 左右(聚合过程中应不断补充单体以维持聚合压力),控制聚合温度为 50~60℃,反应 15~20h 后停止聚合,用饱和食盐水沉淀出聚合物后,经分离、洗涤、干燥得到白色粉状产品。反应式如下:



(三) 性能

PVF 是结晶性聚合物,分子量 6 万~18 万,是氟塑料中含氟量最低,密度最小的品种。熔点 198~200℃,分解温度 210℃,长期使用温度范围 -100~150℃。由于加工温度与分解温度接近,不宜用普通热塑性塑料成型方法加工,只能加工成薄膜或配制成涂料。表 3-8-41 列举了 PVF 薄膜的性能。

表 3-8-41 聚氟乙烯薄膜的性能

项 目	数 值	项 目	数 值
相对密度	1.39	熔点,℃	198~200
折射率	1.46	失强温度,℃	300
吸水率,%	0.5	耐热寿命 (150℃炉中),h	3 000
最大横向热收缩率 (130~170℃),%	4.0	线膨胀系数, $\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$	4.6
拉伸强度,MPa	48~124	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	$4 \times 10^{13} \sim 4 \times 10^{14}$
伸长率,%	115~250	介电常数 (10 ³ Hz)	8.5
拉伸弹性模量,GPa	1.8~2.0	介质损耗角正切 (10 ³ Hz)	$1.4 \times 10^{-2} \sim 1.6 \times 10^{-2}$
摩擦因数 (对磨材料:金属)	0.16	介电强度,kV/mm	136~140

在氟塑料中,PVF 具有最高的拉伸强度和最低的气体渗透率,耐磨性好,薄膜弯曲折迭寿命长。

PVF 的分子结构具有极性,介电常数较高,介质损耗角正切也较大,体积电阻率为 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,与 PTFE 和 PCTFE 相比,具有较大的差距。

耐候性和耐辐射性优异是 PVF 性能的一个显著特点。由于不吸收太阳光中的紫外线,PVF 薄膜经 10 年室外曝晒,其透明度和可挠性几乎不变。在经受辐射时,PVF 的分子链会产生一定程度的交联,所以它的机械性能在 10^7Gy 以下的辐射剂量照射下反而有所提高。

PVF 耐化学药品性良好,不受大多数酸和碱的侵蚀,对很多有机溶剂能耐到 100℃。二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、四甲基脲、六甲基磷酰三胺、乳酸丁内酯等在高温下能使 PVF 溶解。表 3-8-42 示出了 PVF 的耐化学药品性。

表 3-8-42 聚氟乙烯的耐化学药品性

名 称	质量变化,%	拉伸屈服强度,MPa	拉伸断裂强度,MPa	伸长率,%
硝酸	4.3	33.7	34.8	318
35%盐酸	0	46.2	65.6	378
85%磷酸	0	46.4	70.2	396
甲酸	4.0	35.0	59.1	399
醋酸	5.9	30.2	50.1	346
50%碳酸钠	0	45.2	64.0	374
氨水	0.3	45.4	64.2	372
二乙胺	3.1	35.1	67.9	374
三乙胺	1.4	40.6	70.2	394
苯胺	12.9	25.5	59.9	377
吡啶	10.4	27.0	60.1	394
正庚烷	0.2	45.7	70.7	385
煤油	0.6	45.7	68.6	373
苯	6.1	28.7	61.8	391
甲苯	4.8	30.7	66.1	394
四氯化碳	3.7	38.9	63.1	355
二氯苯	6.3	31.7	67.3	378
乙醇	1.1	38.2	63.6	382
苯酚	9.9	26.6	58.2	372
丙酮	7.0	26.1	61.1	411
醋酸乙酯	7.2	25.5	57.0	380

(四) 规格

表 3-8-43 为浙江省化工研究所聚氟乙烯树脂和聚氟乙烯涂料企业标准。

表 3-8-43 浙江省化工研究所聚氟乙烯企业标准

项 目	指 标	项 目	指 标
聚氟乙烯树脂	白色粉末 0.8~1.2 作涂料用, 2.0 以上 作电解槽隔膜用	相对密度	1.23~1.26
外观		细度, μm	30~60
特性粘度		固体含量, %	24~50
聚氟乙烯涂料	150~200	遮盖力, g/m^2	140 (铁灰)
粘度, $\text{MPa} \cdot \text{s}$		贮存有效期, a	1

(五) 成型加工

PVF 主要用于制薄膜。可采用流涎法或挤出法制膜。用挤出法加工有困难,因为在成型所需的温度 ($225\sim 250^\circ\text{C}$) 下 PVF 会分解。PVF 的增塑也比较困难,但加入了 5%~10% (质量份) 的增塑剂 (如邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲酚酯等),如加入了助挤剂,可起改善挤出性能的作用。

PVF 主要采用流涎法制膜,通常以二甲基甲酰胺作溶剂,配制成浓度为 8% 左右的溶液,于 $125\sim 130^\circ\text{C}$ 进行流涎,可制得厚度为 $0.0127\sim 0.1020\text{mm}$ 的透明薄膜。

定向度低的 PVF 薄膜,可用一般的热辊筒热封;定向度高的薄膜,需用介电热封或冲击热封。热封温度 $204\sim 218^\circ\text{C}$,压力 0.14MPa ,停留时间 $1\sim 2\text{s}$,冷却时间 $3\sim 4\text{s}$ 。热封条件随薄膜厚度不同而稍有变化。

另外,PVF 还可以溶液、分散液的形式进行涂覆成型,将其涂覆于金属、陶瓷、木材、水泥等表面,能形成保护膜。

(六) 应用领域

PVF 主要用于建筑、化工、电器、食品和农业等领域。

在建筑领域,利用 PVF 的耐候性、耐辐射性和透明性等特点,可用于制造天窗;粘贴了 PVF 薄膜的金属、木材、塑料,可用作建筑物外部和内部装饰材料及屋顶表面材料。

在化工领域,利用 PVF 的耐腐蚀性等特点,可用于制作贮槽、塔器等的衬里,反应设备及管道的密封垫圈,用作化工设备的防腐涂层和输油管涂层等。

在电器领域,由于它的介电常数较大,因此一般用来制造直流电容器;利用它的耐电压、耐磨、耐折和耐盐雾等特点,可用于制作变压器和电动机的绝缘电线被覆层,海底电缆护套,抗盐雾的电气仪表零件涂层以及一般电气设备的绝缘材料等。

在食品工业领域,利用其表面抗污、易清洗、无毒等特点,可用作食品机械表面涂层,罐头盒内涂层等;PVF 薄膜可用作食品包装材料。

在农业领域,利用它的耐候性、透明性、耐化学药品性等特点,可用作农用薄膜和喷雾器内涂层等。

另外,PVF 薄膜还可用作轴承等机械零件的包装材料,药品包装材料。利用 PVF 的不粘性,还可用作脱模剂。

(七) 主要生产厂家及商品名称

1. 浙江省化工研究所

2. Du Pont Co. (美国)

商品名称 Tedlar

3. Diamond Shamrock Corp. (美国)

商品名称 Dalvor

4. Dynamit Nobel AG (德国)

商品名称 Dyflon

第十节 改性氟塑料

氟塑料是具有优异的耐热、耐化学药品和电气绝缘等性能的材料。但它也存在一些性能上的不足,如强度、刚性和硬度不高,耐磨性和蠕变性不理想,以及某些品种加工性能较差等。对氟塑料进行改性的目的是为了改进其性能上的不足,降低成本,拓宽应用领域。

改性氟塑料的主要品种为填充 PTFE 和氟塑料合金。本章已介绍的乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等也属于氟塑料合金的范畴,这里主要介绍氟塑料与其它塑料组成的共混物。

由于 PTFE 具有优异的自润滑性,表面摩擦因数极低,因而作为其它聚合物改性剂而与这些聚合物共混的应用非常普遍,如 PA-PTFE、POM-PTFE、PPO-PTFE、PPS-PTFE、PES/PTFE 等。这些合金品种在本书前述各章中已予以介绍,这里主要介绍氟树脂 PPS、PCTFE/LCP、PVDF/PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)和 PVF/PVAC (聚醋酸乙烯酯)等合金品种。

一、填充聚四氟乙烯

在 PTFE 粉末料中加入不同的填料,制成填充 PTFE,能有效地改善它的性能,如可显著提高它的耐磨性,减小蠕变性,提高在受热和载荷下的尺寸稳定性,降低线膨胀系数,提高导热性,增加硬度和压缩强度等,但加入填充剂后,PTFE 的电绝缘性、冲击强度、断裂伸长率、耐腐蚀性和不粘性等有所降低。

常用的填充剂有无机填充剂和金属填充剂两大类。

无机填充剂主要有:石墨、玻璃纤维、二硫化钼、氮化硼、碳纤维、氟化锂、炭黑、滑石粉、玻璃粉、陶瓷粉、石棉粉、氧化镉、二氧化硅、二硒化钨、云母、石英砂、硅藻土、二氧化钛、氧化铝等。

金属填充剂主要有:青铜粉、铅粉、铋粉、钼粉、镍粉、锡粉和铁粉等。

(一) 主要品种

1. 玻璃纤维填充聚四氟乙烯

一般采用直径 $10\sim 13\mu\text{m}$ 、平均长度为 $80\mu\text{m}$ 的磨细玻璃纤维粉。玻璃纤维容易与 PTFE 混合,通常用量为 $10\%\sim 25\%$ 。与未改性 PTFE 相比,玻璃纤维填充 PTFE 的耐磨性得到了极大的提高,一般可提高 1 000 倍左右。另外,玻璃纤维填充 PTFE 还具有优良的机械性能和抗氧化性能,但耐碱性较差。玻璃纤维还可与石墨或二硫化钼混合使用。

2. 石墨填充聚四氟乙烯

石墨可分为极性石墨、核石墨和亲油石墨三种,对于 PTFE 来说,以填充前两种较为有

效。石墨填充 PTFE 有优良的耐化学药品性,耐压缩蠕变性,良好的热传导性和较高的抗冲击强度。摩擦因数小,但耐磨耗性比玻璃纤维填充 PTFE 要差一些。由于制品外观呈黑色,因此应用受到一定的限制。石墨用量一般为 15%~30%。

3. 二硫化钼填充聚四氟乙烯

二硫化钼一般与其它填料一起使用,二硫化钼的用量较少,例如,与玻璃纤维或青铜粉一起使用时,二硫化钼的含量约为 5%左右。二硫化钼填充 PTFE 能增加 PTFE 的表面硬度,降低摩擦因数和磨损量,而且耐蠕变性和电绝缘性也很好。

4. 氮化硼填充聚四氟乙烯

氮化硼可分为 AP 型、GP 型和中间型三种。填充 PTFE 主要使用 GP 型。氮化硼填充 PTFE 具有良好的耐磨损性、耐蠕变性和耐化学药品性。通常氮化硼的用量为 10%~20%。

5. 碳纤维填充聚四氟乙烯

碳纤维具有优良的机械性能、耐热性和耐摩擦性能,线膨胀系数小,热导率高。碳纤维有高模量和低模量之分,填充聚四氟乙烯主要采用后者,其直径一般为 7~12 μm ,平均长度约 50 μm 。与玻璃纤维填充 PTFE 相比,碳纤维填充 PTFE 的抗压强度、耐蠕变性以及在水中的耐磨性均得到大幅度提高。

6. 青铜粉填充聚四氟乙烯

青铜粉单独填充 PTFE 时的用量为 50%~70%。它也可以与石墨、玻璃纤维、滑石粉、石英粉、氧化镉或二硫化钼等混合使用。填充前,青铜粉需经表面氧化处理,以减少热分解和着火的危险。处理方法是把青铜粉置于空气中加热至 300~400 $^{\circ}\text{C}$,处理时间为 3~18h。青铜粉填充 PTFE 具有优异的耐磨性和抗蠕变性,热导率高,但电绝缘性和耐化学药品性则明显下降。

(二) 性能

表 3-8-44、3-8-45 分别示出了日本ダイキン工业公司和美国 Allied Chemical 公司部分牌号填充 PTFE 的性能。

表 3-8-44 日本ダイキン工业公司填充聚四氟乙烯性能

牌 号	填充剂及用量	特 性	用 途
MG-1030 MG-1030F	玻璃纤维,15%	耐磨性好,摩擦因数小,介电性能好	轴承、垫片、阀座、衬垫等
MG-1040 MG-1040F	玻璃纤维,20%		
MG-1050 MG-1050F	玻璃纤维,25%		
MG-2030 MG-2060	石墨,15% 石墨,30%	摩擦因数小,抗蠕变,耐化学药品性好	轴承、垫片、衬垫等
MG-3060	青铜粉,60%	耐磨,抗蠕变,高热导性	活塞环、轴承等
MG-6030 MG-6030F	碳纤维,15%	耐磨,耐负载性高	轴承、机械密封等
MG-1241 MG-1241F	玻璃纤维,20% 石墨,5%	耐磨,摩擦因数小,抗蠕变	活塞环、轴承衬等
MG-1431 MG-1431F	玻璃纤维,15% 石墨,5%	耐磨,抗蠕变,摩擦因数小,电性能好	轴承、阀座等

表 3-8-45 Allied Chemical 公司填充聚四氟乙烯性能

项 目	Halon TFE2015	Halon TFE1015	Halon TFE3060
填充剂	石墨	玻璃纤维	青铜粉
熔融温度	331	331	331
相对密度	2.12	2.22	3.97
吸水率 (23℃, 24h), %		0.015	0.019
拉伸强度, MPa	20.7	23.4	13.1
伸长率, %	140	300	50
弯曲强度, MPa	17.9	13.8	23.1
弯曲弹性模量, GPa	1.31	1.07	2.00
压缩弹性模量, GPa	0.79	0.83	1.38
洛氏硬度 (D)	64	64	72
冲击强度 (缺口), J/m	165	133	123
最高使用温度, °C			
间断	260	260	260
连续	232	232	232
线膨胀系数, $\times 10^{-5}$ /°C	8.3	5.6	8.1
热导率, W/(m·°C)	0.46	0.39	0.50

(三) 成型加工

填充 PTFE 主要采用模压法成型。其成型工艺流程有预处理、混合、预成型、烧结、后处理五个步骤 (图 3-8-39)。

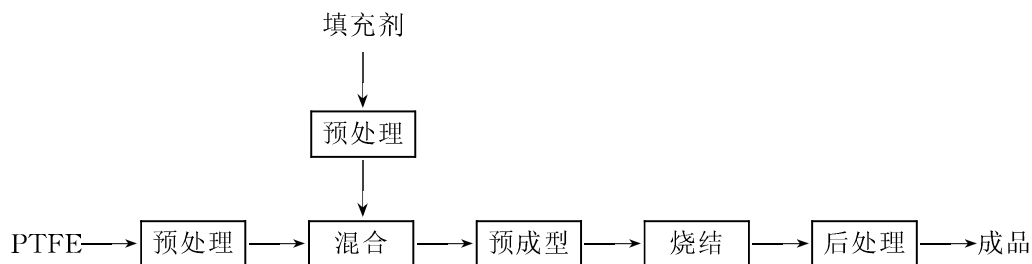


图 3-8-39 填充聚四氟乙烯的成型工艺流程示意图

1. 预处理

PTFE 的预处理主要是选择适当的设备对其进行粉碎。例如,将 PTFE 粉末用水作为载体和冷却液,放入胶体磨中,借高速撞击力粉碎,然后在 120~150℃干燥,除去水分;又如,将 PTFE 粉末用气流磨 (气流压力大于 0.7MPa)借高速气流使粒子与粒子、粒子与磨壁碰撞而得到粉碎。

填料的预处理应视填料的品种而定。如青铜粉应加热氧化处理并经喷雾成小于 30 μ m 的粉末;又如玻璃纤维先经 300~400℃脱蜡,然后用甲基丙烯酸氯化铬络合物进行表面化学处理,再经洗涤、烘干、切碎或球磨等。

2. 混合

PTFE 与填料的混合有干混、湿混和乳液凝聚混合等 3 种方法。干混是将 PTFE 粉末与填料直接在混合器中混合;湿混是将 PTFE 粉末与填料在沸程为 140~190℃的石脑油中混合后,再经真空抽滤除去石脑油;乳液凝聚混合是将填料预先分散在含有表面活性剂的水中,在搅拌下加入 PTFE 乳液分散体,然后加入足够量的丙酮,使混合物凝聚沉淀,用蒸馏水洗涤数次,过滤后在 280~290℃加热除去残留的表面活性剂,捣碎过筛。

3. 预成型

填充 PTFE 的预成型压力为 40~70MPa,有时也可高达 100MPa。通常填料含量愈高,要求预成型的压力也愈高。预成型时,压机的加压方式有单面加压和双面同时加压两种。当压机单面加压时,制品高度不得超过 30mm,否则将会造成制品各部分密度分布不均匀,出现松散层;高度超过 30mm 的制品必须采用双面同时加压的方式,它可以使因粉末和粉末与粉末和模壁之间的摩擦力所引起的压力降控制在最低限度。预成型的保压时间也视制品的高度而异,制品愈高,则保压时间愈长(表 3-8-46)。

表 3-8-46 填充聚四氟乙烯预成型的保压时间

制品高度,mm	单面加压保压时间, min	制品高度,mm	双面同时加压保压 时间,min
<5	1	30~40	8
5~10	2	40~50	10
10~20	4	50~100	15
20~30	8	100~150	20

4. 烧结

填充 PTFE 制品可以不从模具内取出即进行烧结,而且得到的制品性能较好,但由于生产效率低,一般都不采用。通常是将预成型制品从模具中取出,在 370~380℃ 的空气烧结炉中进行烧结。如果条件许可,在惰性气体中烧结,可进一步提高制品的密度、硬度和耐蠕变性。

PTFE 的导热性差,烧结时,如果升温太快,烧结温度太低,保温时间不够,制品就熔结不完全,从而导致强度下降。表 3-8-47 示出了填充 PTFE 的烧结工艺条件。制品在烧结温度下的停留时间,应根据制品的高度、直径和径向厚度而定。通常每毫米厚度停留约 3min 左右。

表 3-8-47 填充聚四氟乙烯烧结工艺条件

制品直径或 厚度,mm	升温速度,℃/h		保温时间,h		冷却速度, ℃/h
	室温~200℃	200~380℃	380℃	降至 315℃时	
<10	快速升温	60~80	0.5	0.5	60~80
10~20	快速升温	60~80	1	0.5	60~80
20~40	快速升温	60~80	2	0.5	60~80
40~60	快速升温	60~80	3	1	60~80
60~80	快速升温	60~80	4	1	60~80

5. 后处理

填充 PTFE 的后处理主要包括冷却、整形和机械加工。

冷却是由无定形相转变为结晶相的过程。冷却速度的大小对制品性能具有明显影响。冷却方式有缓慢冷却、急骤冷却和在压力下冷却三种。缓慢冷却可得到高结晶度、高硬度和耐磨性优良的制品;急骤冷却可得到低结晶度、高韧性和低硬度的制品,但制品容易出现开裂;在压力下冷却可弥补急骤冷却造成的不足,所需压力通常为预成型压力的 1/3。

(四) 应用领域

填充 PTFE 主要应用于化学和机械工业领域。常用于制作轴承、轴瓦、活塞环、阀座、泵体、导向环、机床滑动导轨、转动密封填料、密封圈、密封环、密封垫片及衬垫等。氟化锂填充 PTFE 可用于制热释光材料。

(五) 主要生产厂家及商品名称或型号

1. 晨光化工研究院

型号 FG-20、FG-40 等

2. Allied Chemical Co. (美国)

商品名称 Halon

3. ICI Ltd. (英国)

商品名称 Fluon VR15

4. Hoechst AG (德国)

商品名称 Hostaflon TF2103

5. ダイキン工業株式会社(日本)

型号 MG-1030、MG-2030、MG-3060、MG-6050 等

6. 三井・デュポンフロロケミカル株式会社(日本)

商品名称 Teflon 1103J、1104J、1105J、1123J、1146J 等

二、氟塑料合金

(一) 氟树脂/PPS 合金

由于氟树脂分子间凝聚力小,表面活性极低,和其它聚合物缺乏亲和性,因而以氟树脂为主的聚合物合金的制造十分困难。日本旭硝子公司采用特制的含氟相容剂,成功地制得了氟树脂/PPS 合金,进而以 40%含量的玻璃纤维进行增强,得到了性能极为优异的复合材料 RFG-2140U。表 3-8-48 示出了它的主要性能,以及它与 40%玻璃纤维增强的 PPS 及 30%玻璃纤维增强的 PA46 的比较。由表可知,RFG-2140U 的拉伸强度、弯曲强度高于 PPS (RG-40JA)和 PA46,弯曲弹性模量和 RG-40JA 相当。

表 3-8-48 氟树脂/PPS 合金的主要性能

项 目	RFG-2140U	RG-40JA	PA46
	氟树脂/PPS 40%玻纤	PPS 40%玻纤	PA46 30%玻纤
相对密度	1.74	1.64	1.40
拉伸强度,MPa	183.2	147.0	158.8
伸长率,%	2.2	1.4	4.8
弯曲强度,MPa	288.1	209.7	253.8
弯曲弹性模量,GPa	13.4	13.7	8.8
冲击强度,kJ/m ²			
缺口	10.1	8.0	10.7
无缺口	63	41	69
落球试验 (试样尺寸 100×100×3.0mm, 落球高度 1.5m,球重 0.54kg)	裂缝	断裂	断裂
成型收缩率,%	0.2	0.2	0.3
线膨胀系数,×10 ⁻⁵ /℃	1.4	1.5	2.8
热变形温度 (1.82MPa),℃	>260	>260	>260
阻燃性 (UL94)	V-0	V-0	HB
熔体指数 (温度 300℃,载荷 5kg),g/10min	10	17	
摩擦因数 (对磨材料 S45C 钢)	0.23	0.45	0.41
吸水率 (23℃,24h),%	0.008	0.014	1.46

耐冲击性是 RFG-2140U 最显著的特性之一。它的简支梁冲击强度高出 RG-40JA 20% 以上, 和 PA46 处于同等水平。图 3-8-40 示出了落球冲击试验结果。在相同的试验条件下, 当 RG-40JA 和 PA46 断裂时, RFG-2140U 仅产生裂缝。

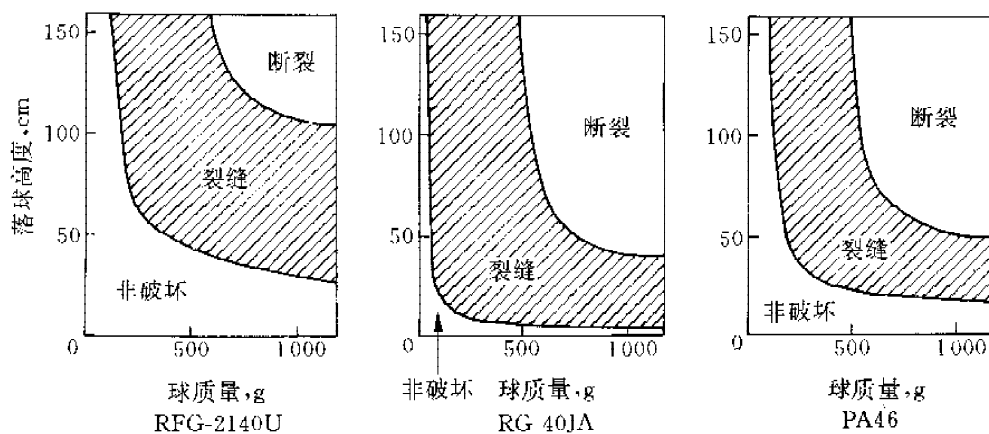


图 3-8-40 氟树脂/PPS 合金、PPS 和 PA46 的落球冲击试验

RFG-2140U 还具有优异的摩擦磨损性能, 它的摩擦因数和比磨损量与 PPS/PTFE 合金处于相同水平, 而它的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度则明显高于 PPS/PTFE 合金。

另外, RFG-2140U 的吸水率极低, 仅 0.008%, 显示了由于氟的引入而使合金的耐药品性提高的效果。

RFG-2140U 的耐热性优于 PPS (RG-40JA)。图 3-8-41 示出了 RFG-2140U 和 RG-40JA 分别在 170°C、200°C 和 230°C 温度下, 暴露 1000h、2000h 后, 拉伸强度和弯曲强度的保持率。

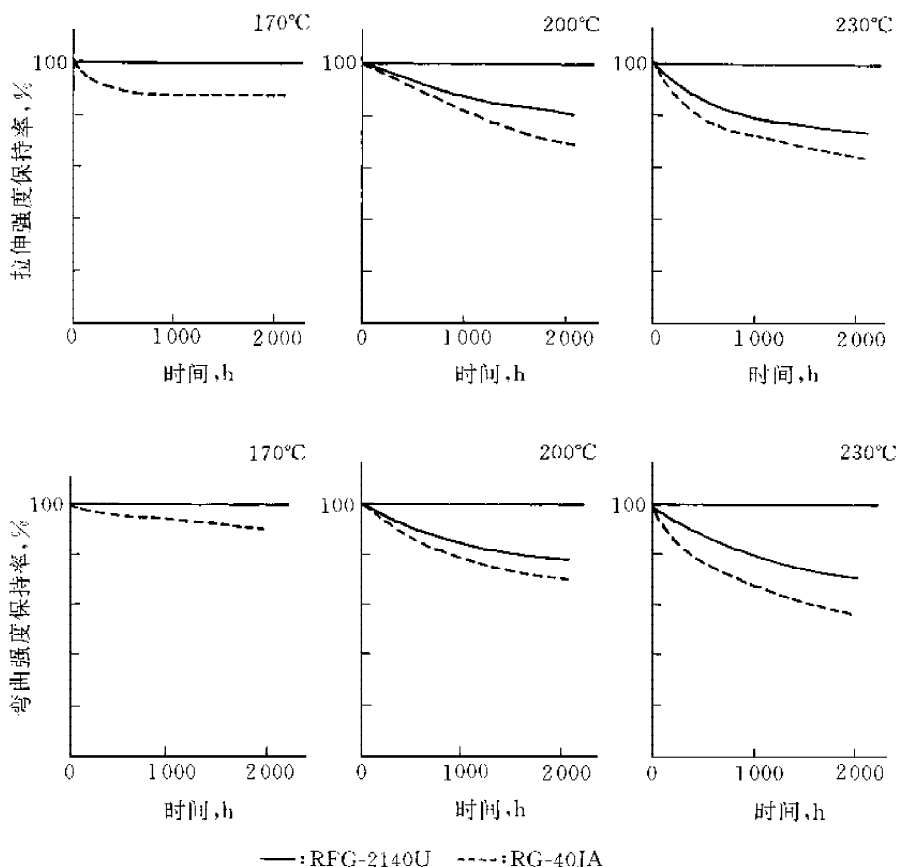


图 3-8-41 氟树脂/PPS 合金和 PPS 的耐热老化性

图 3-8-42 示出了氟树脂/PPS 合金弯曲强度与温度的关系,并与 PPS 进行了比较。由图可知,在 100℃ 以下,氟树脂/PPS 合金显示了相当高的弯曲强度值,弯曲强度明显高于 PPS。

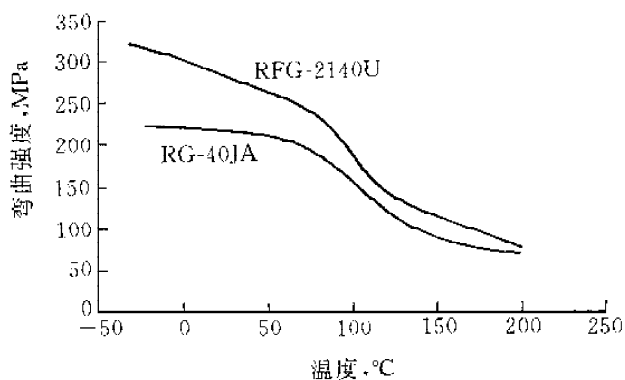


图 3-8-42 氟树脂/PPS 合金的弯曲强度与温度的关系

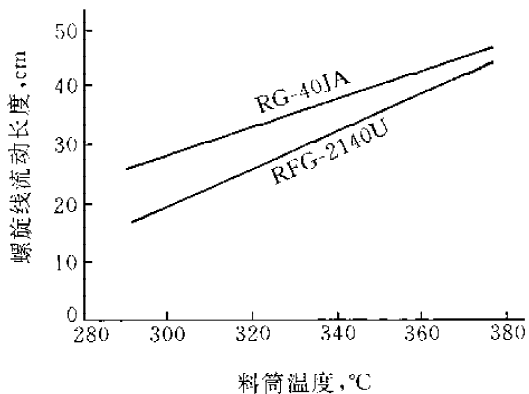


图 3-8-43 氟树脂/PPS 合金料筒温度与螺旋线流动长度的关系(模具温度 140℃,注射压力 100MPa)

与氟树脂相比,氟树脂/PPS 合金的成型性能有了明显的改善,虽然其熔体流动性与 PPS 相比稍低,但可以如 PPS 一样用注射成型等热塑性塑料的成型方法加工。图 3-8-43~3-8-45 分别示出了氟树脂/PPS 合金的料筒温度、模具温度、成型压力与螺旋线流动长度的关系,并与 PPS 进行了比较。表 3-8-49 示出了氟树脂/PPS 合金的注射成型工艺条件。

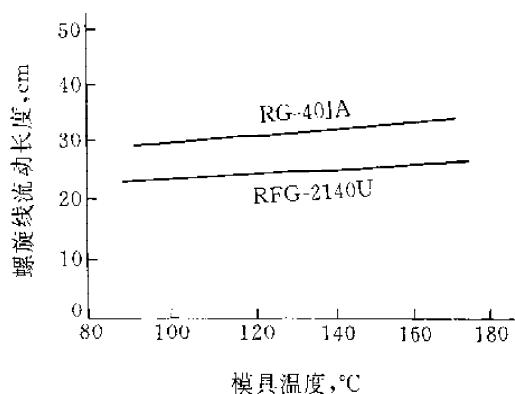


图 3-8-44 氟树脂/PPS 合金模具温度与螺旋线流动长度的关系(料筒温度 320℃,注射压力 100MPa)

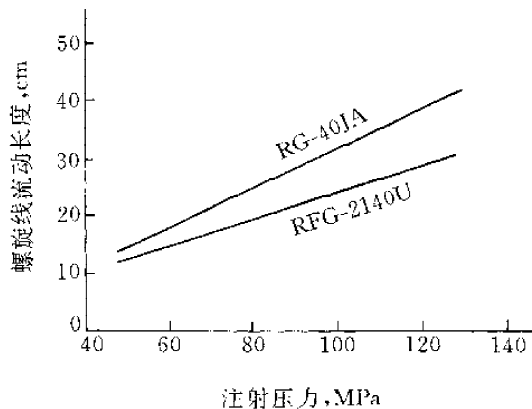


图 3-8-45 氟树脂/PPS 合金注射压力与螺旋线流动长度的关系(料筒温度 320℃,模具温度 140℃)

表 3-8-49 氟树脂/PPS 合金注射成型工艺条件

项 目	数 值	项 目	数 值
预干燥	130~150℃, 2h 以上	注射压力, MPa	50~130
模具温度,℃	130~150	螺杆转速, r/min	40~100
料筒温度,℃	290~330	成型周期, s	7~120

另外,氟树脂/PPS 合金成型品的收缩率和尺寸精度也和 PPS 处于同等水平。

综上所述,RFG-2140U 是一种兼具氟树脂的耐热性、耐化学药品性、耐冲击性和 PPS

的强度、成型性、尺寸精度的新型材料,适用于要求具有各种良好组合性能的区域。例如,可用于制造要求具有高强度、耐冲击性和耐化学药品性的机械设备的壳体、罩盖;要求具有高的强度、刚性、耐热性和尺寸稳定性的齿轮及插头座等。

(二) PCTFE/LCP 合金

以 PCTFE、Vectra 液晶聚合物和相容剂等助剂为原料,在单螺杆或双螺杆挤出机中,经熔融共混挤出后,再经造粒,可制得 PCTFE/LCP 合金。

PCTFE 具有优异的耐化学药品性,制品透明度高,耐磨性、耐冷流性和尺寸稳定性优良,但其机械强度和刚性不高,在 PCTFE 中加入 30%LCP,其机械强度和刚性可得到大幅度提高,而伸长率则降低很多(表 3-8-50)。这是因为合金中作为岛相存在的 LCP 呈高度纤维状取向的缘故。

表 3-8-50 PCTFE 及 PCTFE/LCP 合金的机械性能

项 目	PCTFE	PCTFE/LCP (LCP30%)
拉伸强度,MPa	27.0	70.3
伸长率,%	21.7	2.5
拉伸弹性模量,GPa	1.70	5.24
弯曲强度,MPa	52.4	83.4
弯曲弹性模量,GPa	2.75	3.83
冲击强度(缺口),J/m	23.5	14.5

PCTFE 可用一般热塑性塑料的方法成型加工,但由于熔体粘度很高,必须在很高的温度和压力下才能成型,且成型温度与开始分解的温度十分接近,这给其成型加工带来了困难。而在 PCTFE 中加入 30%LCP 后,其熔体粘度明显下降,如在相同的成型温度下,其挤出扭矩仅为 PCTFE 纯树脂的 23%左右,而挤出压力仅为 PCTFE 纯树脂的 8.14%(表 3-8-51),十分明显地改善了 PCTFE 的成型加工性能。

表 3-8-51 PCTFE 及 PCTFE/LCP 合金的成型加工参数

项 目	PCTFE	PCTFE/LCP
挤出扭矩,m·g	6 500	1 500
挤出压力,MPa	8.6	<0.7
温度,℃	300	300

由于 PCTFE/LCP 合金具有优良的机械性能,电性能较好,又有良好的成型加工性,所以它可经注射成型制造接线柱、开关、线圈骨架等电子电器零件;由于它具有优异的耐腐蚀性,较高的强度和刚性,所以又可用于制造衬里阀、耐腐蚀泵、轴承、齿轮及各种机械设备的密封材料等。

(三) PVDF/PMMA 合金

PVDF 与丙烯酸酯类聚合物相容性较好,PVDF 与 PMMA 组成的合金可改善 PVDF 的加工性能(表 3-8-52)。另外,当使用 PVDF 与丙烯酸酯聚合物组成的合金作为涂料时,比单独的 PVDF 涂料对基材的粘接性强,涂覆后加工较容易,而且热处理时不易变色。

表 3-8-52 PVDF/PMMA 合金的加工条件

组 成		注射成型工艺条件			
PVDF	PMMA	料筒后部 温度,℃	料筒前部 温度,℃	喷嘴温度, ℃	注射时间, s
100	0	250	260	250	30
90	10	193	216	216	15
50	50	193	221	221	12
0	100	193	221	221	12

(四) PVF/PVAC 合金

由于 PVF 的分解温度较低,使它难于用熔融成型的方法加工。在 PVF 中加入 PVAC,可增加其熔体流动性,从而可降低成型温度,用熔融成型方法加工。表 3-8-53 示出了 PVF / PVAC 合金的性能与组成的关系。从表中可知,PVF / PVAC 合金的熔体粘度随着 PVAC 含量的增加而降低,而合金的性能则变化不大。

表 3-8-53 PVF/PVAC 合金的性能与组成的关系

PVAC / PVF	熔体粘度,Pa·s	拉伸强度,MPa	伸长率,%
1 / 9	1.8×10^5	33.3	47
1 / 3	1.7×10^4	31.4	45
7 / 3	2.5×10^3	30.4	46
1 / 1	4.4×10^2	26.5	44

第十一节 氟塑料的分析方法

一、氟树脂主要品种的红外吸收光谱

(一) 聚四氟乙烯(PTFE)的红外吸收光谱

图 3-8-46 示出了 PTFE 的红外吸收光谱。其特征是由于 CF_2 的伸缩振动,在 1243 、 1213 、 1152cm^{-1} 处出现强的吸收带,由图还可看到,由于它们的吸光系数大,在使用普通的试样制备方法进行测定时,三条谱带变为一条。

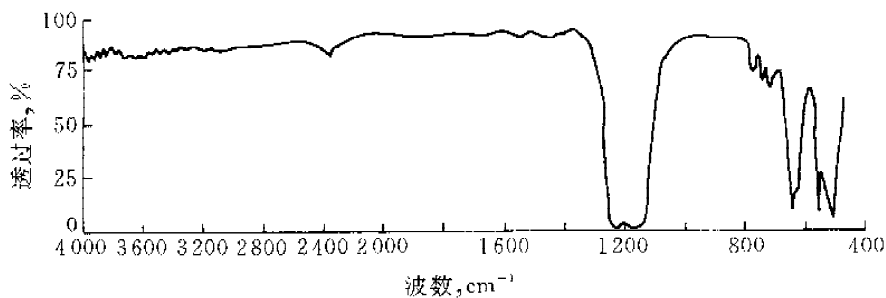
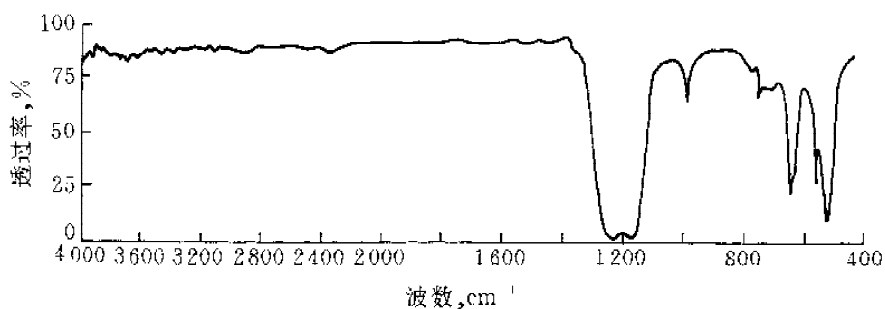


图 3-8-46 PTFE 的红外吸收光谱(热压薄膜,17μm)

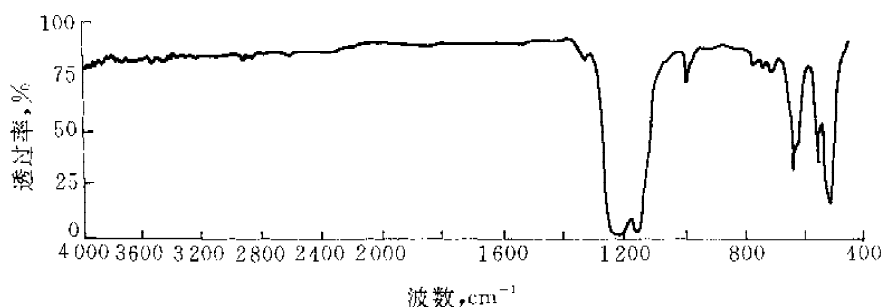
(二) 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(F46)的红外吸收光谱

图 3-8-47 示出了 F46 的红外吸收光谱。其特征是除了具有上述 PTFE 的特征吸收峰而外,由于侧链的 CF_3 的伸缩振动,在 982cm^{-1} 处还出现一吸收带,据此可识别 F46。

图 3-8-47 F46 的红外吸收光谱(热压薄膜,9 μm)

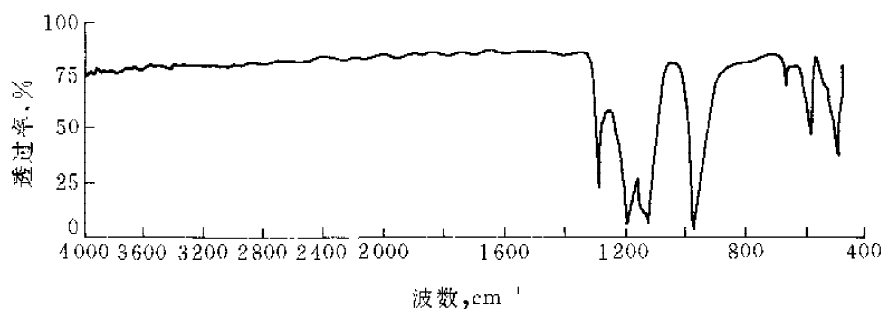
(三) 四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)的红外吸收光谱

图 3-8-48 示出了 PFA 的红外吸收光谱。其特征是除了具有上述 PTFE 的吸收峰而外,由于侧链的氟烷基的伸缩振动,在 993cm^{-1} 处还出现一特征吸收峰,据此可识别 PFA。

图 3-8-48 PFA 的红外吸收光谱(热压薄膜,22 μm)

(四) 聚三氟氯乙烯(PCTFE)的红外吸收光谱

图 3-8-49 示出了 PCTFE 的红外吸收光谱。其特征是由于 CF 的振动在 1285 、 1194 、 1130cm^{-1} 处,以及由于 C—Cl 的振动在 972cm^{-1} 处出现极强的吸收谱带。根据这些特征吸收峰可方便地对 PCTFE 加以识别。

图 3-8-49 PCTFE 的红外吸收光谱(热压薄膜,6 μm)

(五) 聚偏氟乙烯(PVDF)的红外吸收光谱

图 3-8-50 示出了 PVDF 的红外吸收光谱。其特征是由于它的分子结构中具有 $-\text{CH}_2-$ 单元,通过 CH 的伸缩振动,在 2900cm^{-1} 处出现一特征吸收峰,但是,与 CF 的伸缩振动而引起的吸收相比,其强度很弱。

(六) 聚氟乙烯(PVF)的红外吸收光谱

图 3-8-51 示出了 PVF 的红外吸收光谱。其特征是由于 CH 的伸缩振动,在 2850cm^{-1} 处有一强的吸收带,以及由于 CF 的伸缩振动,在 $1050\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 区间出现的吸收带。据这些吸收谱带可对 PVF 加以识别。

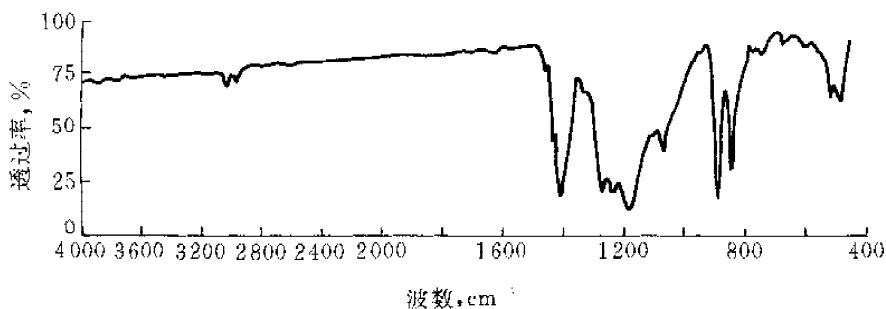


图 3-8-50 PVDF 的红外吸收光谱[溶液铸膜(DMA)]

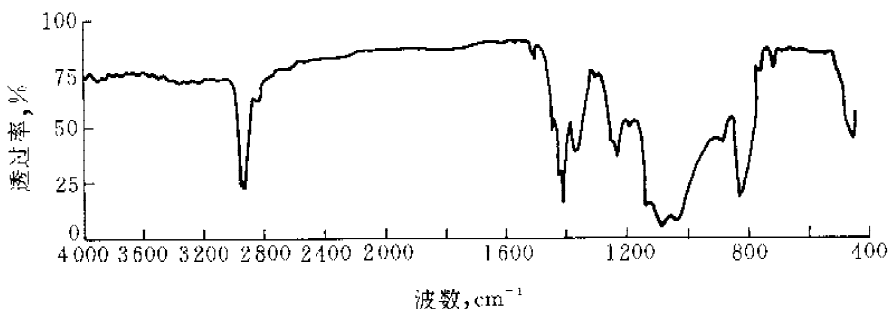


图 3-8-51 PVF 的红外吸收光谱(热压薄膜, 17μm)

二、聚四氟乙烯树脂粒度的测定

(一) 湿筛法

【方法要点】

聚四氟乙烯树脂的粒径大小是通过一组筛子进行分级过筛测定的。在分级过筛时用 95% 乙醇喷淋, 使所有的结团树脂破碎, 并防止筛孔的阻塞。本法适用于悬浮树脂和分散树脂粒度的测定。

【试剂与仪器】

① 95% 乙醇: 工业级。

② 筛子: 直径为 200mm, 孔径分别为 1 440、1 000、900、710、500、450、355、315、250、180、154、125、90、76、65、55、45、38.5μm。

③ 天平: 感量 0.1g。

④ 通风柜。

⑤ 过筛和喷淋装置: 见图 3-8-52。该装置必须安装在通风柜内或有适当排风的地方。

⑥ 接受器: 见图 3-8-53, 材料为硬质聚氯乙烯。

⑦ 喷淋头: 见图 3-8-54, 材料为硬质聚氯乙烯。

⑧ 流量计: 流量 600L/h。

⑨ 离心泵或其它输送泵。

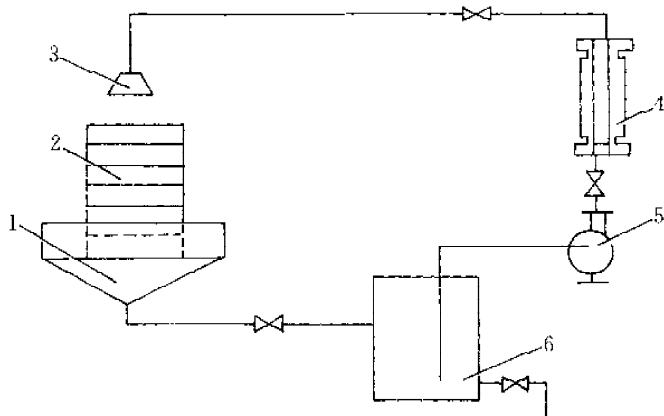


图 3-8-52 过筛和喷淋装置示意图

1—接受器; 2—分样筛组; 3—喷淋头; 4—流量计;
5—泵; 6—容器

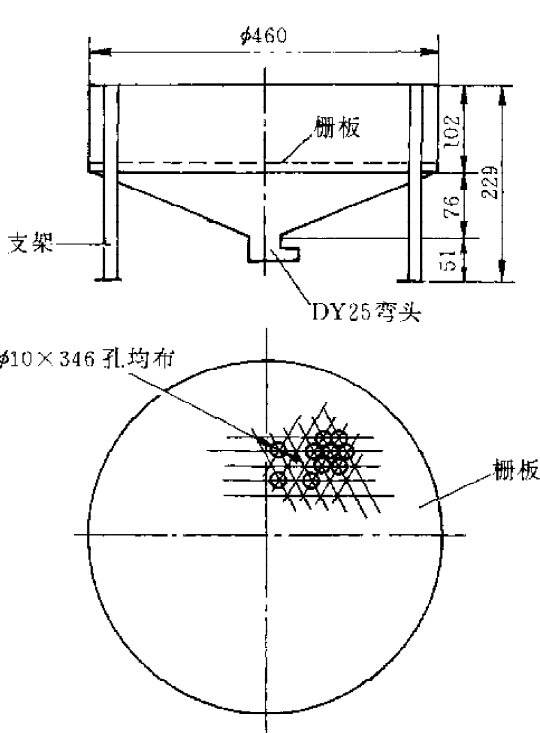


图 3-8-53 接受器尺寸

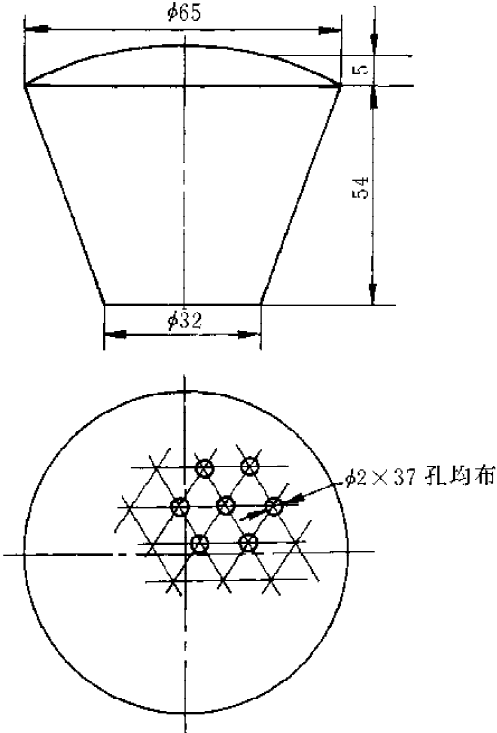


图 3-8-54 喷淋头尺寸

- ⑩ 容器: 容积 25L。
- ⑪ 秒表。

【测定步骤】

① 根据待测树脂的类型及粒径, 从表 3-8-54 中选择一组匹配的推荐筛子, 按该表中所列顺序自上而下排列, 从表 3-8-55 中选择取样量。

表 3-8-54 各类聚四氟乙烯所匹配的推荐筛子

筛子孔径, μm (目数)	PTFE SM031	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (湿 法)	PTFE SM021	PTFE SM042 PTFE SM043 PTFE SM052 PTFE SM053	PTFE SE042 PTFE SE043	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (干 法)
1 440 (4)				○		○
1 000 (48)		○		○	○	○
900 (20)		○				
710 (26)		○	○	○	○	○
500 (35)		○		○	○	○
450 (40)		○				
355 (60)	○			○	○	○
315 (65)		○				
250 (65)	○			○		○
180 (85)	○			○	○	○
154 (100)	○					
125 (120)	○				○	

续表)

筛子孔径, μm (目数)	PTFE SM031	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (湿 法)	PTFE SM021	PTFE SM042 PTFE SM043 PTFE SM052 PTFE SM053	PTFE SE042 PTFE SE043	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (干 法)
90 (180)	○		○			
76 (200)			○			
65 (220)	○		○			
55 (280)			○			
45 (320)		○	○			
38.5 (400)			○		○	

表 3-8-55 各类聚四氟乙烯的取样量

取样量,g	PTFE SM031	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (湿 法)	PTFE SM021	PTFE SM042 PTFE SM043 PTFE SM052 PTFE SM053	PTFE SE042 PTFE SE043	PTFE DE141 PTFE DE241 PTFE DE341 (干 法)
10±0.1			○			
50±0.1	○	○		○	○	○

2) 将已称量的试样放在最上层的筛子内。

3) 用流量为 6 ± 0.5 L/min 的 95%乙醇喷淋 (1 ± 0.2) min (如溢出也可分 2~3 次完成)。喷头高度与筛子顶端相平,移动喷头作圆周形喷淋,使所有结团树脂破碎,并冲洗筛子边缘上的树脂。

4) 取下最上端的筛子,放在通风柜内干燥。

5) 重复 3)和 4)所规定的试验步骤,直到全部筛子都经过喷淋 (分散树脂测定时,45μm 筛子不必喷淋,不计量)。将所有筛子在 90℃的烘箱内干燥 30min,然后取出冷却至室温,将每只筛子上的树脂拍倒在已称量的纸上,称准至 0.1g。

6) 记录每个筛子上的质量。

7) 用筛孔为 38.5μm 筛子过滤循环的 95%乙醇,防止树脂进入循环液中,最后将 95%乙醇放入容器沉淀,取清液备用。

【结果计算】

按式 3-8-1)计算筛子上树脂的质量百分数 Q_i :

$$Q_i = \frac{m_i}{M} \times 100 \tag{3-8-1}$$

式中: Q_i ——筛上树脂质量百分数,%;

m_i ——筛上树脂质量,g;

M ——试样质量,g。

依次计算各筛子上树脂的质量百分数。

按式 3-8-2)计算各筛子上树脂的累积百分数 C_i :

$$C_i = \sum_{i=1}^n Q_i \tag{3-8-2}$$

式中： C_i ——筛上树脂累积百分数，%；

n ——筛子数。

在对数概率坐标纸上，绘出筛孔大小和累积百分数的对应点，作最佳直线，读出累积 50% 时对应粒子直径 d_{50} ，此数值即为该树脂的平均粒径。参见图 3-8-55。

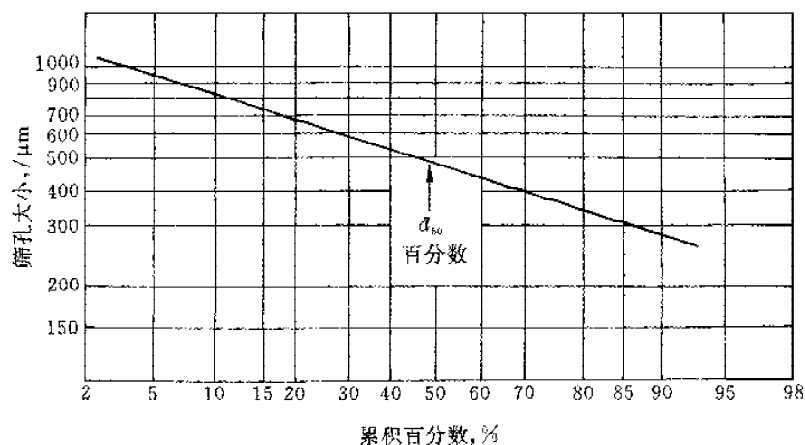


图 3-8-55 累积百分数与筛孔大小关系

(二) 干筛法

【方法要点】

聚四氟乙烯分散树脂的粒径大小是用一组筛子进行分级过筛测定的。分级过筛是用机械振动的方法，在规定时间内使树脂分级。本法仅适用于分散树脂的粒度测定。

【仪器和条件】

- ① 天平：感量 0.1g。
- ② 筛子：直径为 200mm，孔径为 1 440、1 000、710、500、355、250、180 μm 。
- ③ 电动振筛机：电动机功率 90W，电动机转速 1 400r/min，筛子层数为 7 层。
- ④ 冰箱：家用冰箱。
- ⑤ 塑料瓶：500mL。
- ⑥ 试验室露点温度低于冰箱温度。

【测定步骤】

- ① 从表 3-8-53 中选择一组匹配筛子，按该表所列顺序自上而下排列。
- ② 将试样放在塑料瓶内，在 10℃ 以下冰箱内放置 24h。
- ③ 从表 3-8-54 中选择取样量，并称准至 0.1g。
- ④ 将试样放在最上面的筛内振动 10min，称量留存在各个筛子上的树脂质量。

【结果计算】

计算方法与湿筛法相同。

三、聚四氟乙烯树脂表观密度的测定

【方法要点】

将经过筛的聚四氟乙烯树脂自然堆积在规定容积的圆筒内，计算 1L 体积内所含树脂的质量。本法适用于分散法或悬浮法聚合的聚四氟乙烯树脂表观密度的测定。

【仪器】

①) 电动振动器:电动机功率 40W, 转速 2 750r/min。

②) 加料器:用厚度为 0.5mm 不锈钢板制造。要求出口光滑, 带有筛孔为 2.26mm 的不锈钢筛网, 尺寸如图 3-8-56 所示。

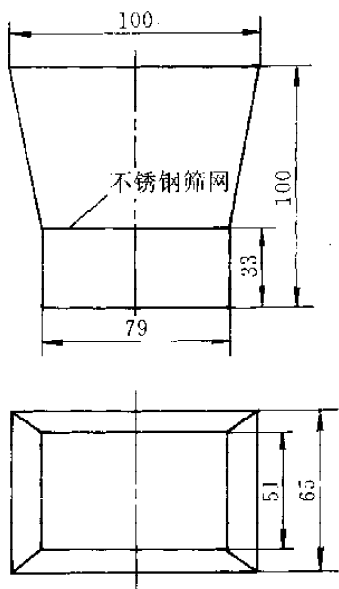


图 3-8-56 加料器尺寸

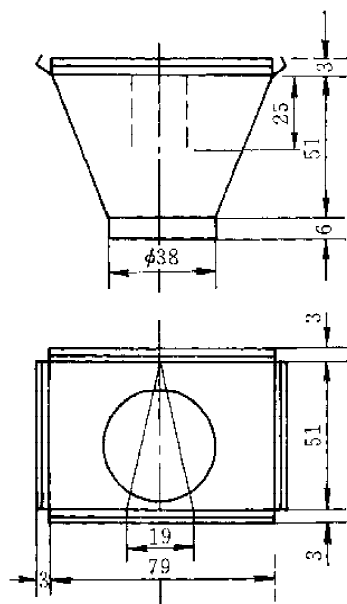


图 3-8-57 漏斗尺寸

③) 漏斗:用厚度为 0.5mm 的不锈钢板制造, 带有挡板, 装配在加料器出口处, 尺寸如图 3-8-57 所示。

④) 测量筒:用不锈钢制造, 容积为 250 ± 0.5 mL, 尺寸如图 3-8-58 所示。

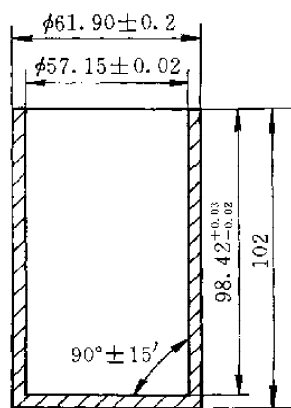


图 3-8-58 测量筒尺寸

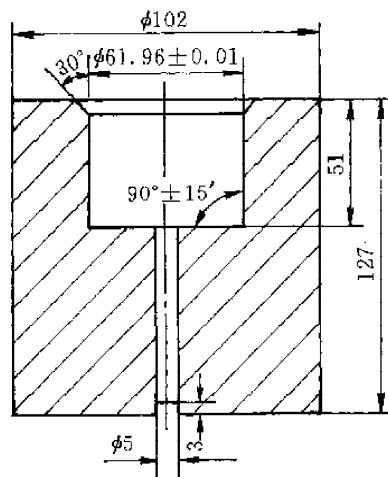


图 3-8-59 筒架尺寸

⑤) 筒架:材料为黄铜或其它金属材料, 尺寸如图 3-8-59 所示。

⑥) 水平架:材料为不锈钢。要求水平器应固定在水平架上, 水平器是齿距为 6 齿 / 25mm、齿深为 1.6mm、厚度为 2mm 的锯片, 水平器的齿尖离测量筒顶端为 0.8 ± 0.1 mm, 如图 3-8-60 所示。

⑦) 天平:感量 0.1g。

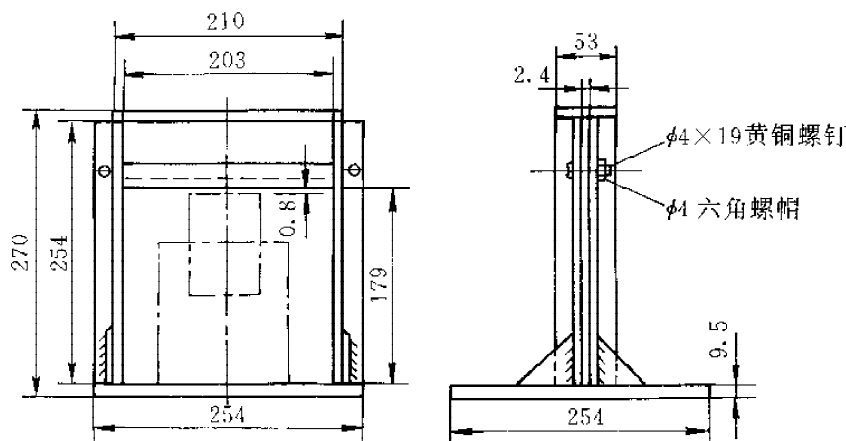


图 3-8-60 水平架尺寸

8) 秒表。

【测定步骤】

1) 将试样在 $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的试验环境下放置 2h。

2) 在天平上称量测量筒质量,称准至 0.1g。

3) 开动带有加料器的振动器,将约 500mL 树脂逐渐加入加料器进行过筛,反复三次以破坏所有结团物。

4) 校正漏斗出口与测量筒顶部边缘的距离为 $(2 \pm 3)\text{mm}$ 。

5) 将过筛树脂不断地加在振动的加料器筛网上并通过漏斗,控制树脂在 20~60s 内装满测量筒,使堆成小山状而外溢,静止 15s 后,轻轻推动筒架,使测量筒经过水平器刮平,刮平前应注意避免振动树脂。

6) 在天平上称量测量筒和树脂质量。称准至 0.1g。

【结果计算】

聚四氟乙烯表观密度 D_a 按式 (8-8-3) 计算:

$$D_a = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (8-8-3)$$

式中: D_a ——聚四氟乙烯表观密度, g/L;

m_2 ——测量筒和树脂的质量, g;

m_1 ——测量筒的质量, g;

V ——测量筒的容积, 0.250L。

试验结果以三次测量的算术平均值表示,修约到整数。

四、氟树脂热质量损失的测定

【方法要点】

将已称量的干燥后的氟树脂试样放入烧结炉中,在 $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下加热烧结 6h,求出试样的热质量损失。

【仪器】

1) 电热鼓风干燥箱:可加热至 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

②) 烧结炉:可加热至 $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, 在 250°C 以下具有强制热风循环的旋转工作盘。

③) 干燥器:内放硅胶或无水氯化钙。

【测定步骤】

①) 在 29.4MPa 压力下,将 3.5g 氟树脂压制成直径为 27mm 的试样,每组试样不少于 3 个。

②) 将试样置于 $(50 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的电热鼓风干燥箱中干燥 1h 后取出,放入干燥器中冷却至室温后称量 (准确至 0.0002g)。

③) 将干燥后的试样移入烧结炉中,升温至 $(85 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, 加热 6h,再降温到 250°C 以下取出,放入干燥器中冷却至室温后称量。

【结果计算】

试样的热质量损失 X 按式 (8-4) 计算:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad (8-4)$$

式中: X ——试样的热质量损失, %;

m ——试样干燥后的质量, g;

m_1 ——试样烧结后的质量, g。

五、聚三氟氯乙烯树脂失强温度的测定

【方法要点】

具有两个直角缺口的矩形试样,下端挂一定质量的砝码,放在等速升温的测定器内,在受到温度与重力的作用下,试样在缺口处发生断裂时的温度即为失强温度。

【试片的制备】

称取 $8 \sim 9\text{g}$ 聚三氟氯乙烯树脂粉末,准确至 0.1g ,倒入 $\phi 60\text{mm}$ 的模腔内,盖上模盖后放入已预热至 $230 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的液压电热板上预压,压强为 $2.0 \sim 4.0\text{MPa}$,继续预热 $7 \sim 10\text{min}$,再在压强为 $10 \sim 13\text{MPa}$ 下泄压多次,将模腔内的空气排除,然后在压强为 $25 \sim 30\text{MPa}$ 下继续保压 $2 \sim 3\text{min}$,泄压后取出,迅速在不超过 25°C 的流动水中快速冷却,启模,制得厚度为 $(1.5 \pm 0.2)\text{mm}$ 的试片。

【仪器】

①) 冲割刀具。

②) 手动压机: 5t 。

③) 不锈钢模具: $\phi 60\text{mm}$ 。

④) 天平:感量 0.1g 。

⑤) 温度计: $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$, 分度值为 0.1°C 。

⑥) 失强温度测定仪:见示意图 3-8-61。

【测定步骤】

①) 用冲割刀具从试片上切割两条具有直角缺口的矩形试样,然后用锥子在试样顶端边缘 5mm 处钻一个 $\phi 1\text{mm}$ 左右的小孔,悬挂砝码。试样的尺寸见图 3-8-62。

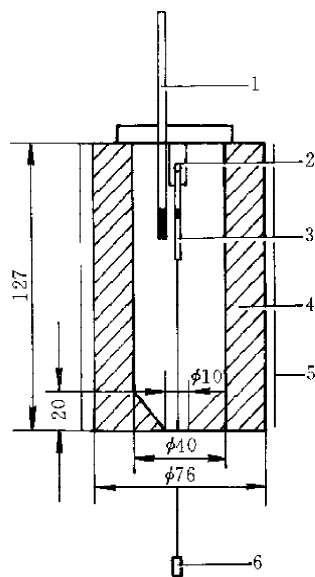


图 3-8-61 失强温度测定仪示意图

1—水银温度计；2—铜质轧头；3—试样；
4—铜质中空圆柱体；5—电热丝；6—砝码

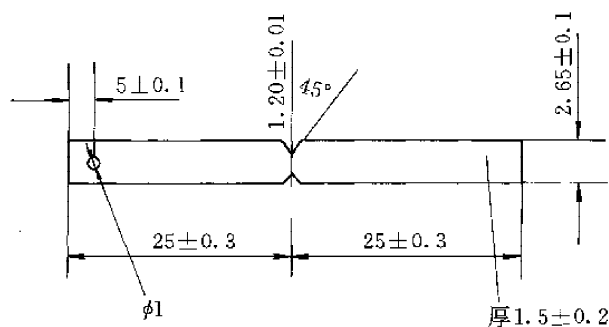


图 3-8-62 试样尺寸

2) 砝码的质量按式 (3-8-5) 计算:

$$m_3 = a \times 0.242 - \frac{m_4}{2} \quad (3-8-5)$$

式中: m_3 ——砝码的质量, g;

a ——试样缺口处的截面积, mm^2 ;

0.242—— 1mm^2 截面上的载荷, g/mm^2 ;

m_4 ——试样质量, g。

3) 将失强温度测定仪接通电源升温, 当温度升至近 200°C 时, 调节升温速度至每分钟 $1.5\sim 2^\circ\text{C}$, 然后将已挂上砝码的试样放入测定仪内, 温度计水银球应与试样缺口在同一高度。试样在载荷下受热而逐渐伸长, 最后在缺口处断裂, 断裂时的温度即为失强温度, 不在缺口处断裂的试样作废。同时测定两个试样, 取其算术平均值作为试验结果, 两个试样试验结果之差不大于 3°C 。

六、聚三氟氯乙烯树脂热稳定性的测定

【方法要点】

将干燥后的聚三氟氯乙烯试样放入 $(270 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱中加热 5h, 用试样的热质量损失来表征其热稳定性。

【仪器】

1) 手动压机: 5t。

2) 不锈钢模具: $\phi 25\text{mm}$ 。

3) 瓷坩埚: $\phi 40\text{mm} \times 35\text{mm}$ 。

4) 分析天平: 感量 0.1mg 。

5) 天平: 感量 0.1g 。

6) 电热恒温箱: $(270 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

7) 电热恒温箱: $(120 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

8) 干燥器。

【测定步骤】

在天平上称取约 2g 试样,准确至 0.1g,倒入模具内,在压强为 20MPa 下压制成 $\phi 25\text{mm}$ 的试片,将试片放入已恒重的瓷坩埚内,放入恒温箱,在 $(120 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2h,取出放入干燥器内冷却 45min 称量,准确至 0.2mg,然后放入 $(270 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中,加热 5h,取出放入干燥器内冷却 45min 再称量,准确至 0.2mg。

【结果计算】

热稳定性按式 (8-8-6) 计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (8-8-6)$$

式中: X_1 ——热稳定性, %;

m_1 —— 270°C 加热前坩埚加试片质量, g;

m_2 —— 270°C 加热后坩埚加试片质量, g;

m ——试片的质量, g。

取平行测定结果的算术平均值作为试验结果,其绝对偏差不大于 0.04%。

七、聚全氟乙丙烯树脂挥发分的测定

【方法要点】

挥发分系指样品在规定温度和真空度下保持一定的时间后的质量损失。将聚全氟乙丙烯树脂样品放入挥发分加热装置中,在 $(80 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 温度和系统压力小于 1.5kPa 下保持 30min,测定样品的质量损失。

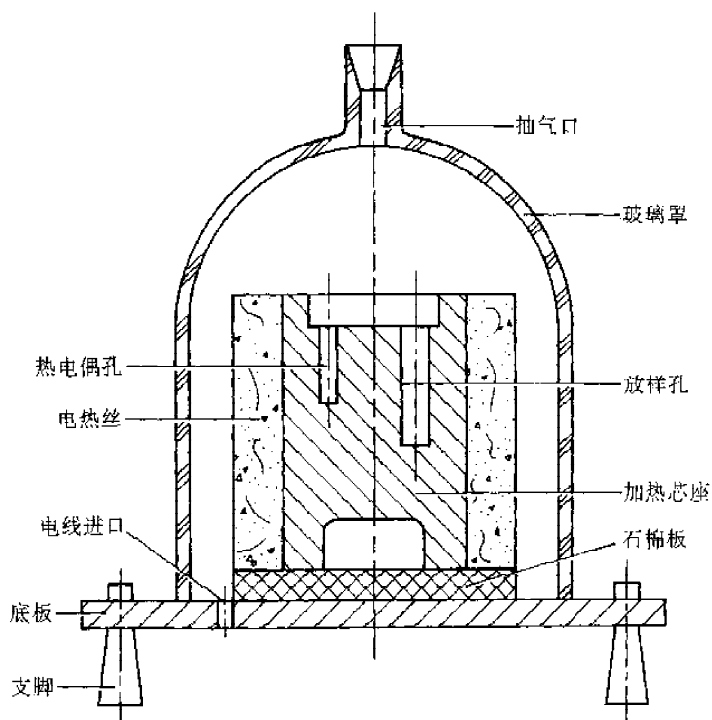


图 3-8-63 挥发分加热装置示意图

【仪器】

① 加热装置: 如图 3-8-63 所示。

② 真空泵: 极限真空 $6.6 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。

③ 分析天平: 感量 0.1mg。

④ 干燥器。

【测定步骤】

① 用铝箔制成一圆筒形管,并精确称量至 0.0001g。

② 在铝管内加入 3g~5g 聚全氟乙丙烯树脂,称准至 0.0001g。

③ 将盛有试样的铝管放入加热

装置的放样孔内,控制温度 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$, 在系统压力小于 1.5kPa 下保持 30min 。

4) 取出铝管放入干燥器内冷却至室温,称准至 0.0001g 。

【结果计算】

聚全氟乙丙烯树脂的挥发分按式 (8-7) 计算:

$$V = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (8-7)$$

式中: V ——挥发分, %;

m_1 ——加热前空管质量, g;

m_2 ——加热前空管和树脂质量, g;

m_3 ——加热后空管和树脂质量, g。

试验结果以两个试样的算术平均值表示,取小数点后两位数字。

主要参考文献

- [1] 石安富, 龚云表. 工程塑料. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- [2] 龚云表, 石安富主编. 合成树脂与塑料手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1993
- [3] 区英鸿主编. 塑料手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991
- [4] 王正远主编. 工程塑料实用手册. 北京: 中国物资出版社, 1994
- [5] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
- [6] H. F. Mark 等. Encyclopedia of polymer science and technology, John Wiley & Sons, Inc. New York 1988
- [7] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical technology, tried edition. A Wiley-interscience publication.
- [8] 郭秀春. 苯乙烯系塑料. 化工百科全书. 第 1 卷: 527~536
- [9] 施祖培等. 聚酰胺. 化工百科全书. 第 9 卷: 409~453
- [10] 陈信忠等. 聚甲醛树脂. 化工百科全书. 第 9 卷: 105~115
- [11] 陈永荣等. 含硫聚合物. 化工百科全书. 第 6 卷: 742~791
- [12] 蔡贤钦. 聚酰亚胺. 化工百科全书. 第 9 卷: 475~505
- [13] 木庭道夫. エンプラの最新动向と今後の見通し. プラスチックス, 1999, 50 (4): 10~19
- [14] 石安富, 龚云表. 实用塑料成型技术手册. 上海: 上海科技教育出版社, 1995
- [15] Resins report. Modern Plastics, 1998, (4): 64~80
- [16] Resins report. Modern Plastics 1999, (4): 43~60
- [17] 世界のプラスチック产业の动向. プラスチックスエ-ジ, 1998, 44 (2): 135~154
- [18] 大野禎史等. ポリアミド 4-6 树脂 (Stanyl) の特性と応用展开. プラスチックスエ-ジ, 1998, 44 (2): 140~145
- [19] 神谷明. ナイロン 46. プラスチック成型技术, 1993, 10 (4): 48~53
- [20] 岩元正彦. ナイロン系ポリマーアロイ. プラスチックスエ-ジ, 1991, 37 (6): 140~145
- [21] 张炳生等. 超韧尼龙 66 合金. 高分子材料, 1987, (2): 1~7
- [22] 布施正孝. PC /ABS アロイ. プラスチックスエ-ジ, 1997, 43 (2): 104~109
- [23] 高山茂树等. PPE /PA アロイ. プラスチックスエ-ジ, 1997, 43 (2): 110~113
- [24] 稻池稔弘. PA /PP (PO) アロイ. プラスチックスエ-ジ, 1997, 43 (2): 114~120
- [25] 何继敏等. 超高分子量聚乙烯性能及应用. 工程塑料应用, Vol 24 No5 55~59 (1996)
- [26] 王庆昭等. 超高分子量聚乙烯双螺杆挤出的研究. 塑料工业, 1997, (2): 89~91
- [27] 赵安赤等. 超高分子量聚乙烯加工的高新技术. 塑料科技, 1997, (2): 13~15
- [28] 大谷例子. ポリサルホン. プラスチックス, 1997, 48 (4): 114~117
- [29] 牧原正幸. ポリエーテルサルホン, ポリエーテルエーテルケトン. プラスチックス, 1998, 49 (4): 105~110
- [30] 安田武夫. PES /PEEK. 工业材料 (日), 1990, 38 (6): 107~116
- [31] 石川正敬. 高性能树脂 PEKEKK の特徴と応用. プラスチックスエ-ジ, 1995, 41 (2): 128~134
- [32] 小林弘明等. PPS フィルムの特性と用途展开. 工业材料 (日) 1988, 36 (4): 30~37
- [33] New PPSS resin is commercialized. Plastics Technology, 1989, (4): 125~127
- [34] 冈本公诚. ポリアリレート. プラスチックス, 1998, 49 (4): 98~101
- [35] 安田武夫. 液晶ポリマー. 工业材料, 1990, 38 (6): 109~117

- [56] 神谷武. 液晶ポリマー (Xydar) とその成形加工. プラスチックスエージ, 1988, 34 (8): 156~162
- [57] 村上治史. 精密成形のための成形材料の開竈—液晶ポリマー. プラスチックスエージ, 1998, 44 (6): 121~125
- [58] 原治左卫門. ふっ素樹脂. プラスチックス, 1998, 49 (1): 89~93
- [59] 横田政隆. フッ素 (PPS) ポリマーアロイの開竈とその特徴. プラスチックスエージ, 1997, 43 (6): 133~137
- [40] 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1997
- [41] 化学工业标准汇编. 塑料与塑料制品 (上). 北京: 中国标准出版社, 1995
- [42] 化学工业标准汇编. 塑料与塑料制品 (下). 北京: 中国标准出版社, 1995
- [43] 邹立谦. 塑料制品设计. 北京: 机械工业出版社, 1991
- [44] 成都科技大学等. 高分子材料成型加工原理. 北京: 化学工业出版社, 1982
- [45] 天津化工学院等. 塑料成型机械. 北京: 轻工业出版社, 1982
- [46] 蔡强. 加速发展我国工程塑料已是当务之急. 中国化工信息, 1999, (46)
- [47] 王国建等. 高分子合金技术及其理论研究进展. 工程塑料应用, 1999, 27 (1): 31~33
- [48] 张凤翻等. 复合材料. 化工百科全书. 第5卷: 220~244
- [49] 刘景春等. 跨世纪高科技材料纳米 SiO₂ 的应用领域. 化工新型材料, 1998, 26 (7): 3~6
- [50] 王铀等. 制备聚合物纳米复合材料展望. 化工新型材料, 1998, 26 (1): 8~12
- [51] 徐焯煊. 聚合物合金和纳米复合材料. 化工新型材料, 1998, 26 (11): 19~22
- [52] 杨明. 非卤素阻燃剂的新动态. 中国化工信息, 1999, (4)
- [53] 邹盛欧. 聚碳酸二甲酸二乙醇酯的开发与应用. 现代塑料加工应用, 1999, 11 (6): 41~43
- [54] 安田武夫. エンジニアリングプラスチックの基础知识. プラスチック成形技術, 1999, 16 (6~8)
- [55] 坂上守. 最新プラスチック射出成形技術. プラスチック成形技術, 1999, 16 (9): 9~23
- [56] 尹礼宁等. 新型工程塑料 PEN 及其开发应用. 工程塑料应用, 1998, 26 (12): 21~23
- [57] 申长雨等. 塑料成型新工艺. 工程塑料应用, 2000, 28 (3): 32~35
- [58] 丁浩主编. 塑料应用技术. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [59] 朱芝培. 国内外汽车用塑料概况及新的成型方法. 化工新型材料, Vol 26 No 12 3~7 (1998) 1998, 26 (12): 3~7
- [60] 邹盛欧. 汽车用塑料的市场与开发应用. 化工新型材料, 1998, 26 (1): 3~7
- [61] 陈国生. 工程塑料在高速铁路上的应用. 工程塑料应用, Vol 27 No 2 22~24 (1999) 1999, 27 (2): 22~24
- [62] 师昌绪主编. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994
- [63] 徐如人主编. 简明精细化工辞典. 上海: 上海科学技术出版社, 2000

附 录

一、塑料及树脂缩写代号 (GB/T 1844.1~1844.3—1995)

中华人民共和国国家标准

塑料及树脂缩写代号

GB/T 1844.1—1995

第一部分:基础聚合物及其特征性能

代替 GB 1844—80

Symbols of plastics and resins—

Part 1: Basic polymers and their special characteristics

本标准参照采用国际标准 ISO 1043-1:1987《塑料——缩写代号——第 1 部分:基础聚合物及其特征性能》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了塑料及树脂中,已有确定用途的基础聚合物及其特征性能术语的统一缩写代号。

本标准适用于塑料行业书写文件、出版、教学和国内外技术业务交流,也可用于表示基础聚合物和产品的简化名称,不适用于材料的选择。

2 缩写代号的使用说明

2.1 本标准的主要内容分为均聚物和天然聚合物的缩写代号、共聚物缩写代号、特征性能缩写代号、缩写代号使用举例、附录 A 及附录 B 等六部分。均聚物和天然聚合物的缩写代号列在第 3 章,共聚物的缩写代号列在第 4 章,特征性能缩写代号列在第 5 章,缩写代号的举例列在第 6 章,编制新型基础聚合物、聚合物的混合物和有关术语名称缩写代号的指南列在附录 A 中,术语中有关词语缩写代号见附录 B。

2.2 为区别已知同一基础聚合物不同改性物之间的差异,5.1 条中规定了附加的缩写代号及其使用规则,以避免臆造使用缩写代号表示性能。

2.3 本缩写代号只采用英文大写字母,正文中第一次使用时,先写明相应术语全称,然后在括号中注明其缩写代号。一个缩写代号只能代表一种材料,一种材料只能用一个缩写代号,以免混淆。

3 聚合物和天然聚合物的缩写代号

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
CA	cellulose acetate 乙酸纤维素
CAB	cellulose acetate butyrate 乙酸-丁酸纤维素
CAP	cellulose acetate propionate 乙酸-丙酸纤维素
CF	cresol-formaldehyde resin 甲酚-甲醛树脂
CMC	carboxymethyl cellulose 羧甲基纤维素
CN	cellulose nitrate 硝酸纤维素
CP	cellulose propionate 丙酸纤维素
CS	casein plastics 酪素塑料
CSF	casein-formaldehyde resin 酪素甲醛树脂
CTA	cellulose triacetate 三乙酸纤维素
EC	ethyl cellulose 乙基纤维素
EP	epoxide resin; epoxy resin 环氧树脂
FF	furan-formaldehyde resin 呋喃甲醛树脂
GPS	general polystyrene 通用聚苯乙烯
HDPE	high density polyethylene 高密度聚乙烯
HIPS	high impact polystyrene 高抗冲聚苯乙烯
LCP	liquid crystal polymers 液晶聚合物

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
LDPE	low density polyethylene 低密度聚乙烯
LLDPE	linear low density polyethylene 线性低密度聚乙烯
MC	methyl cellulose 甲基纤维素
MDPE	middle density polyethylene 中密度聚乙烯
MF	melamine-formaldehyde resin 三聚氰胺-甲醛树脂
MPF	melamine-phenol-formaldehyde resin 三聚氰胺-酚甲醛树脂
PA	polyamide 聚酰胺
PAA	poly (acrylic acid) 聚丙烯酸
PAEK	polyaryletherketone 聚芳醚酮
PAI	polyamide imide 聚酰胺 (酰)亚胺
PAK	polyacrylate 聚丙烯酸酯
PAN	polyacrylonitrile 聚丙烯腈
PB	polybutene-1 聚丁烯
PBAK	poly (butyl acrylate) 聚丙烯酸丁酯
PBT	poly (butylene terephthalate) 聚对苯二甲酸丁二酯
PC	polycarbonate 聚碳酸酯
PCTFE	polychlorotrifluoroethylene 聚三氟氯乙烯

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
PDAP	poly (diallyl phthalate) 聚邻苯二甲酸二烯丙酯
PDAIP	poly (diallyl isophthalate) 聚间苯二甲酸二烯丙酯
PDCPD	polydicyclo pentadiene 聚二环戊二烯
PE	polyethylene 聚乙烯
PE-C	chlorinated polyethylene 氯化聚乙烯
PEEK	polyetheretherketone 聚醚醚酮
PEEKK	polyetheretherketoneketone 聚醚醚酮酮
PEES	polyetherester 聚醚酯
PEI	poly (ether imide) 聚醚(酰)亚胺
PEK	polyetherketone 聚醚酮
PEKEKK	polyetherketoneetherketoneketone 聚醚酮醚酮酮
PEKK	polyetherketoneketone 聚醚酮酮
PEOX	poly (ethylene oxide) 聚氧化乙烯
PESU	poly (ether sulfone) 聚醚砜
PES	polyester 聚酯
PET	poly (ethylene terephthalate) 聚对苯二甲酸乙二酯
PESUR	poly (ester urethane) 聚酯型聚氨酯

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
PEUR	poly (ether urethane) 聚醚型聚氨酯
PF	phenol-formaldehyde resin 苯酚-甲醛树脂
PFA	perfluoro alkoxyl alkane 全氟烷氧基链烷
PI	polyimide 聚酰亚胺
PIB	polyisobutene; polyisobutylene 聚异丁烯
PIR	polyisocyanurate 聚异氰脲酸酯
PMCA	poly (methyl- α -chloroacrylate) 聚 α -氯代丙烯酸甲酯
PMI	polymethacrylimide 聚甲基丙烯 (酰)亚胺
PMMA	poly (methyl methacrylate) 聚甲基丙烯酸甲酯
PMMI	poly (N-methyl methacrylimide) 聚 N-甲基甲基丙烯 (酰)亚胺
PMP	poly-4-methylpentene-1 聚-4-甲基戊烯-1
PMS	poly- α -methylstyrene 聚 α -甲基苯乙烯
POM	polyoxymethylene (polyacetal); polyformaldehyde 聚 (氧亚甲基); 聚甲醛
PP	polypropylene 聚丙烯
PP-C	chlorinated polypropylene 氯化聚丙烯
PPO	poly (phenylene oxide) 聚苯醚; 聚亚苯醚
PPS	poly (phenylene sulfide) 聚苯硫醚; 聚对亚苯硫醚

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
PPSU	poly (phenylene sulfone) 聚苯砜
PS	polystyrene 聚苯乙烯
PSU	polysulfone 聚砜
PTFE	polytetrafluoroethylene 聚四氟乙烯
PUR	polyurethane 聚氨酯;聚氨基甲酸酯
PUR-T	thermoplastic polyurethane 热塑性聚氨酯
PVAC	poly (vinyl acetate) 聚乙酸乙烯酯
PVAL	poly (vinyl alcohol) 聚乙烯醇
PVB	poly (vinyl butyral) 聚乙烯醇缩丁醛
PVC	poly (vinyl chloride) 聚氯乙烯
PVC-C	chlorinated poly (vinyl chloride) 氯化聚氯乙烯
PVDC	poly (vinylidene chloride) 聚偏氯乙烯
PVDF	poly (vinylidene fluoride) 聚偏二氟乙烯
PVF	poly (vinyl fluoride) 聚氟乙烯
PVFM	poly (vinyl formal) 聚乙烯醇缩甲醛
PVK	polyvinylcarbazole 聚乙烯基咔唑
PVP	polyvinylpyrrolidone 聚乙烯基吡咯烷酮

缩写代号	均聚物和天然聚合物的全称
RF	resorcinol-formaldehyde resin 间苯二酚-甲醛树脂
SI	silicone (聚)硅氧烷
SP	saturated polyester 饱和聚酯
UF	urea-formaldehyde resin 脲-甲醛树脂
UHMWPE	ultra-high molecular weight polyethylene 超高分子量聚乙烯
UP	unsaturated polyester 不饱和聚酯

4 共聚物材料缩写代号

缩写代号	材 料 全 称
A B /AK	acrylonitrile h butadiene a crylate copolymer (丙烯腈 丁二烯 丙烯酸酯)共聚物
ABS	acrylonitrile h butadiene s tyrene copolymer (丙烯腈 丁二烯 苯乙烯)共聚物
ACS	acrylonitrile h chlorinated polyethylene s tyrene copolymer (丙烯腈 氯化聚乙烯 苯乙烯)共聚物
AES	acrylonitrile e thylene-propylene-diene s tyrene copolymer (丙烯腈 乙烯-丙烯-二烯 苯乙烯)共聚物
A MMA	acrylonitrile m ethyl methacrylate copolymer (丙烯腈 甲基丙烯酸甲酯)共聚物
AS	acrylonitrile s tyrene copolymer (丙烯腈 苯乙烯)共聚物
ASA	acrylonitrile s tyrene a crylate copolymer (丙烯腈 苯乙烯 丙烯酸酯)共聚物
E /AK	ethylene a crylate copolymer (乙烯 丙烯酸酯)共聚物
E EAK	ethylene e thyl acrylate copolymer (乙烯 丙烯酸乙酯)共聚物
E MA	ethylene m ethacrylic acid copolymer (乙烯 甲基丙烯酸)共聚物

缩写代号	材 料 全 称
E P	ethylene p ropylene copolymer (乙烯 丙烯)共聚物
E P D	ethylene p ropylene diene terpolymer copolymer (乙烯 丙烯 丁烯三元)共聚物
EPDM	ethylene p ropylene d iene copolymer (乙烯 丙烯 丁烯)共聚物
E TFE	ethylene t etrafluoroethylene copolymer (乙烯 四氟乙烯)共聚物
E VAC	ethylene v inyl acetate copolymer (乙烯 乙酸乙烯酯)共聚物
E VAL	ethylene v inyl alcohol copolymer (乙烯 乙烯醇)共聚物
MABS	methyl methacrylate a crylonitrile b utadiene s tyrene copolymer (甲基丙烯酸甲酯 丙烯腈 丁二烯 苯乙烯)共聚物
MBS	methacrylate b utadiene s tyrene copolymer (甲基丙烯酸酯 丁二烯 苯乙烯)共聚物
MPF	melamine p henol-formaldehycle copolymer (三聚氰胺 苯酚-甲醛)共聚物
PEBA	polyether block amide 聚醚嵌段酰胺
PFEP	perfluoro e thylene p ropylene)copolymer 全氟 (乙烯 丙烯)共聚物; (四氟乙烯-六氟丙烯)共聚物
PVCA	poly v inyl chloride-acetate) 聚氯乙烯 乙酸乙烯酯
SAN	styrene a crylonitrile copolymer (苯乙烯 丙烯腈)共聚物
S B	styrene b utadiene copolymer (苯乙烯 丁二烯)共聚物
SMAH	styrene m aleic anhydride copolymer (苯乙烯 顺丁烯二酸酐)共聚物
S MS	styrene m -methyl styrene copolymer (苯乙烯 m -甲基苯乙烯)共聚物
VC E	vinyl chloride e thylene copolymer (氯乙烯 乙烯)共聚物

缩写代号	材 料 全 称
VC E MAK	vinyl chloride /ethylene /methyl acrylate copolymer 氯乙烯 乙烯 丙烯酸甲酯)共聚物
VC MAK	vinyl chloride /methyl acrylate copolymer 氯乙烯 丙烯酸甲酯)共聚物
VC MMA	vinyl chloride /methyl methacrylate copolymer 氯乙烯 甲基丙烯酸甲酯)共聚物
VC OAK	vinyl chloride /octyl acrylate copolymer 氯乙烯 丙烯酸辛酯)共聚物
VC VAC	vinyl chloride /vinyl acetate copolymer 氯乙烯 乙酸乙烯酯)共聚物
VC VDC	vinyl chloride /vinylidene chloride copolymer 氯乙烯 偏二氯乙烯)共聚物

5 特征性能缩写代号

5.1 为了鉴别同一基础聚合物不同改性物之间的差异,可用增加特征性能缩写代号 (见5.2条)来表示。所增加的缩写代号一般可放在基础聚合物缩写代号之后,用连字符分开 (见第6章中例2)。如果需要,特征性能缩写代号可增加到四个字母。

5.2 特征性能缩写代号。

特征性能缩写代号举例如下。

缩写代号	含 义
C	chlorinated 氯化的
D	density 密度
E	expandable or expanded 可发泡的或发泡的
F	flexible or fluid (liquid state) 柔性的或流体 (液态)
H	high 高 (的)
I	impact 抗冲
L	linear or low 线性 (的)或低 (的)

缩写代号	含 义
M	medium or molecular 中或分子
N	normal or novolak 正 (链) 的; 线型酚醛树脂
P	plasticized 增塑的
R	resol 甲阶树脂
T	thermoplastic 热塑性
U	ultra or unplasticized 超; 未增塑的
V	very 极, 很
W	weight 重量
CL	crosslinked or crosslinkable 交联 (的) 或可交联 (的)

6 缩写代号使用举例

例 1

基础聚合物缩写代号

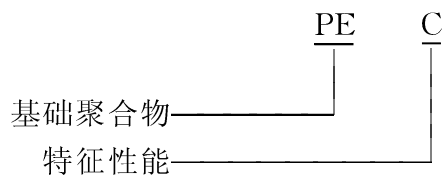
PVC

增塑的缩写代号

P

=PVC-P

例 2 氯化聚乙烯=PE-C



附录 A

编制新型聚合物、聚合物混合物和
有关术语名称缩写代号指南
(补充件)

本附录 A 参照采用 ISO 1043-1 《基础聚合物及其特征性能》附录 A。

A1 只用大写字母,例如:

Poly (vinyl chloride) PVC

聚氯乙烯

A2 在容易出现重复或对结果容易引起混淆时,可使用两个大写字母来表示一个给定的组分。例如:

Poly (vinyl acetate) PVAC

聚乙酸乙烯酯

Poly (vinyl alcohol) PVAL

聚乙烯醇

Poly (vinyl formal) PVFM

聚乙烯醇缩甲醛

A3 将共聚合的单体先用中介符号“/”分开,然后加括号,最后加上后缀词共聚物。如 (单体 A / 单体 B) 共聚物。

二元共聚物

A MMA acrylonitrile / methyl methacrylate copolymer

(丙烯腈 / 甲基丙烯酸甲酯) 共聚物

E P ethylene / propylene copolymer

(乙烯 / 丙烯) 共聚物

三元共聚物

VC E MAK vinyl chloride / ethylene / methyl acrylate copolymer

(氯乙烯 / 乙烯 / 丙烯酸甲酯) 共聚物

A4 对于聚合物的混合物,采用各个基础聚合物缩写代号之间用“+”号隔开,然后用括号括起来表示,例如 (PMMA + ABS) 表示聚甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物的混合物。

A5 在组分的缩写代号后 (在表示特征性能缩写代号之前) 用数字表示同系物中由不同缩聚单元制备的聚合物,例如:

Polymer of ϵ -caprolactam PA6

ϵ -己内酰胺的聚合物

Polymer of hexamethylenediamine and adipic acid PA66

己二胺和己二酸的聚合物

Polymer of hexamethylenediamine and sebacic acid 己二胺和癸二酸聚合物	PA610
Polymer of 11-aminoundecanoic acid 11-氨基十一酸的聚合物	PA11
Polymer of ω -dodecanolactam ω -十二烷醇内酰胺的聚合物	PA12
Copolymer of hexamethylenediamine adipic acid and sebacic acid 己二胺, 己二酸和癸二酸共聚物	PA66 / 610
Copolymer of ϵ -caprolactam and ω -dodecanolactam ϵ -己内酰胺和 ω -正十二烷醇内酰胺的共聚物	PA6 / 12

其中 PA 表示聚酰胺, 当包含两种单体时, 第一个数字指胺中的碳原子数, 第二个数字指酸中的碳原子数。用斜线分开共聚酰胺中的聚酰胺组分。

附录 B

术语中有关词语缩写代号

(补充件)

B1 以缩写代号为序

缩写代号	词	语
A	acetate	乙酸酯
	acrylonitrile	丙烯腈
	alkane	链烷 C_nH_{2n+2}
	alkoxyl	烷氧基
	allyl	烯丙基
	amide	酰胺
AC	acetate	乙酸酯
AK	acrylate	丙烯酸酯
AL	alcohol	醇
AN	acrylonitrile	丙烯腈
B	block	嵌段; 块
	butadiene	丁二烯
	butene	丁烯
	butyl	丁基
	butylene	丁烯
	butyral	缩丁醛
	butyrate	丁酸酯
C	carborate	碳酸酯
	carboxyl	羧基

缩写代号	词	语
	cellulose	纤维素
	chloride	氯化物
	chlorinated	氯化
	chloro	氯 (代)
	cresol	甲酚
CL	crosslinkable	可交联 (的)
	crosslinked	交联
D	density	密度
	di	二; 双
	diamine	二胺
E	ether	醚
	ethyl	乙基
	ethylene	乙烯
	expandable	可发泡 (的)
	expanded	发泡 (的)
EP	epoxide	环氧化合物
	epoxy	环氧
ES	ester	酯
F	flexible	挠曲; 柔性
	fluid	液态
	fluoride	氟化物
	fluoro	氟 (代)
	formaldehyde	甲醛
	furan	呋喃
	perfluoro	全氟 (代)
FM	formal	缩甲醛
H	high	高 (的)
I	imide	(酰)亚胺
	impact	抗冲
	iso	异
	isophthalate	间苯二甲酸酯
IR	isocyanurate	异氰脲酸酯
K	carbazole	咔唑
	ketone	酮
L	linear	线性 (的)
	low	低 (的)
LCP	liquid crystal polymer	液晶聚合物
M	medium	中

缩写代号	词	语
	melamine	三聚氰胺;蜜胺
	meth	甲 (指甲基所用的词头)
	methacryl	甲基丙烯基
	methacrylate	甲基丙烯酸酯
	methyl	甲基
	methylene	亚甲基
	molecular	分子
MA	methacrylic acid	甲基丙烯酸
N	nitrate	硝酸酯
	normal	正 (链)的
	novolak	线性酚醛树脂
O	octhyl	辛基
	oxide	氧化物
	oxy	氧化
OX	oxide	氧化物
P	para	对 (位)
	pentene	戊烯
	per	全
	phenol	苯酚
	phenylene	苯撑;次苯基
	phorone	佛尔酮
	phthalate	邻苯二甲酸酯
	plasticized	增塑的
	poly	聚
	polyester	聚酯
	propionate	丙酸酯
	propylene	丙烯
	pyrrolidone	吡咯烷酮
R	resol	甲阶树脂
S	saturated	饱和
	styrene	苯乙烯
	sulfide	硫化物
SI	silicone	(聚)硅氧烷
SU	sulfone	砜
T	terephthalate	对苯二甲酸酯
	tetra	四
	thermoplastic	热塑性 (的)
	tri	三

缩写代号	词	语
U	ultra	超…
	unplasticized	未增塑的
	unsaturated	不饱和
	urea	脲
UR	urethane	氨基甲酸乙酯
V	very	很;极
	vinyl	乙烯基
VD	vinylidene	亚乙烯基
W	weight	重量

B2 按词语编排

英文词语	缩写代号	中文词语
Acetate	A; AC	乙酸酯
Acrylate	AK	丙烯酸酯
Acrylonitrile	A; AN	丙烯腈
Alcohol	AL	醇
Alkane	A	烷烃
Alkoxy	A	烷氧基
Allyl	A	烯丙基
Amide	A	酰胺
Block	B	嵌段、块
Butadiene	B	丁二烯
Butene	B	丁烯
Butyl	B	丁基
Butylene	B	丁烯
Butyral	B	缩丁醛
Butyrate	B	丁酸酯
Carbazole	K	咔唑
Carbonate	C	碳酸酯
Carboxyl	C	羧基
Cellulose	C	纤维素
Chloride	C	氯化物
Chlorinated	C	氯化
Chloro	C	氯(代)
Cresol	C	甲酚
Crosslinkable	CL	可交联(的)
Crosslinked	CL	交联(的)
Density	D	密度

英文词语	缩写代号	中文词语
Di	D	二;双
Diamine	D	二胺
Epoxide	EP	环氧化合物
Epoxy	EP	环氧
Ester	ES	酯
Ether	E	醚
Ethyl	E	乙基
Ethylene	E	乙烯
Expandable	E	可发泡 (的)
Expanded	E	发泡 (的)
Flexible	F	柔性
Fluid	F	液态
Fluoride	F	氟化物
Fluoro	F	氟 (代)
Formal	FM	缩甲醛
Formaldehyde	F	甲醛
Furan	F	呋喃
High	H	高 (的)
Imide	I	(酰)亚胺
Impact	I	抗冲
Iso	I	异
Isocyanurate	IR	异氰脲酸酯
Isophthalate	I	间苯二甲酸酯
Ketone	K	酮
Linear	L	线型 (的)
Liquid crystal polymers	LCP	液晶聚合物
Low	L	低 (的)
Medium	M	中
Melamine	M	三聚氰胺;蜜胺
Meth	M	甲 (指甲基所用词头)
Methacryl	M	甲基丙烯基
Methacrylate	M	甲基丙烯酸酯
Methacrylic acid	MA	甲基丙烯酸
Methyl	M	甲基
Methylene	M	亚甲基
Melecular	M	分子
Nitrate	N	硝酸酯
Normal	N	正 (链)的

英文词语	缩写代号	中文词语
Novolak	N	线性酚醛树脂
Octyl	O	辛基
Oxide	O; OX	氧化物
Oxy	O	氧化
Para	P	对 (位)
Pentene	P	戊烯
Per	P	全
Perfluoro	F	全氟 (代)
Phenol	P	苯酚
Phenylene	P	苯撑; 次苯基
Phorone	P	佛尔酮
Phthalate	P	邻苯二甲酸酯
Plasticized	P	增塑的
Poly	P	聚
Polyester	P	聚酯
Propionate	P	丙酸酯
Propylene	P	丙烯
Pyrrolidone	P	吡咯烷酮
Resol	R	甲阶树脂
Saturated	S	饱和的
Silicone	SI	(聚)硅氧烷
Styrene	S	苯乙烯
Sulfide	S	硫化物
Sulfone	SU	砒
Terephthalate	T	对苯二甲酸酯
Tetra	T	四
Thermoplastic	T	热塑性 (的)
Tri	T	三
Ultra	U	超……
Unplasticized	U	未增塑的
Unsaturated	U	不饱和
Urea	U	脲
Urethane	UR	氨基甲酸乙酯
Very	V	很; 极
Vinyl	V	乙烯基
Vinylidene	VD	亚乙烯基
Weight	W	重量

中华人民共和国国家标准

塑料及树脂缩写代号

第二部分：填充及增强材料

GB/T 1844.2—1995

代替 GB 1844—80

Symbols of plastics and resins

—Part 2: Fillers and reinforcing materials

本标准参照采用国际标准 ISO 1043—2:1988 《塑料——缩写代号——第 2 部分：填充及增强材料》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了塑料及树脂中，已有确定用途的填充和增强材料术语的统一缩写代号。
本标准适用于塑料行业书写文件、出版、教学和国内外技术业务交流，以避免对给定的填充和增强材料有多个缩写代号，也避免对给定的缩写代号有多种含意。

2 缩写代号的使用说明

- 2.1 填充和增强材料的缩写代号，用第一个字母表示填充或增强材料的类型，用第二个字母表示它的物理形状和结构。
- 2.2 不同材料或形状的混合物，可在有关缩写代号间加上“+”号，用括号括起来表示，例如玻璃纤维（GF）和矿物粉末（MD）的混合物可表示为（GF+MD）。
- 2.3 填充和增强材料的缩写代号，只采用大写字母。

3 填充及增强材料的缩写代号

3.1 材料类型缩写代号

缩写代号	填充及增强材料全称
B	boron
	硼
C	carbon
	碳
E	clay
	粘土、白土
G	glass
	玻璃
K	calcium carbonate
	碳酸钙

缩写代号	填充及增强材料全称
L	cellulose 纤维素
M	mineral, metal 矿物; 金属
N	nucleated 成核化
P	mica 云母
Q	silicon 硅
R	aramid 聚芳基酰胺
S	synthetic, organic 合成的; 有机的
T	talcum 滑石
W	wood 木 (材)
X	not specified 未规定
Z	others 其它

3.2 形状与结构缩写代号

缩写代号	形状与结构全称
B	beads, spheres, balls 珠粒状; 球状
C	chips, cuttings 片; 切片
D	powder 粉状
F	fibre 纤维
G	ground, granular 研磨粉; 颗粒状

缩写代号	形状与结构全称
H	whisker 晶须
K	knitted fabric 针织织物
L	layel 片坯
M	mat (thick) 毡片
N	non-woven fabric (thin) 无纺织物
P	paper 纸
R	roving 粗纱
S	scale, flake 鳞片;薄片
T	cord 绳
V	veneer 板坯
W	woven fabric 纺织物
X	not specified 未规定
Y	yarn 纱
Z	others 其它

中华人民共和国国家标准

塑料及树脂缩写代号
第三部分：增塑剂

GB/T 1844.3—1995

代替 GB 1844—80

Symbols of plastics and resins—
Part 3: Plasticizers

本标准参照采用国际标准 ISO 1043-3:1988 塑料——缩写代号——第 3 部分：增塑剂》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了塑料及树脂中，已有确定用途的增塑剂术语的统一缩写代号。
本标准适用于塑料行业书写文件、出版、教学和国内外技术业务交流。

2 缩写代号的使用说明

- 2.1 本标准第 3 章中，对应的列出了各增塑剂的缩写代号及其化学名称，附录 A 中，对应的列出了有关基团、词语的缩写代号及化学名称。
- 2.2 通常，烷基 (alkyl)指的是正烷基 (*n*-alkyl)，苯二甲酸酯 (phthalate)指的是邻苯二甲酸酯 (*o*-phthalate)。
- 2.3 在化学名词中，“正”基团，通常省去“正”字，对于支化 (异构)的，通常用异“*i*”标明。在不引起误解的情况下，也可省去，如用 DTDP 代替邻苯二甲酸二异十三烷酯 Diisotridecyl phthalate (缩写代号应为 DITDP)，因为邻苯二甲酸二正十三烷酯 Di-*n*-tridecyl phthalate (缩写代号应为 DTDP)，通常不用作增塑剂。如使用时，应写化学名称。
- 2.4 对于 2-乙基己基，正辛基，各国都使用“*O*”，“*NO*”作代号，如在己二酸 (2-乙基己)酯 Di-2-ethylhexyl adipate (DOA)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己)酯 Di-2-ethylhexyl phthalate (DOP)及邻苯二甲酸二正辛酯 Di-*n*-octyl phthalate (DNOP)中，即是如此，故本标准也采用“*O*”“*NO*”作代号。

3 增塑剂缩写代号

缩写代号	增塑剂全称
ASE	alkylsulfonic acid ester 烷基磺酸酯
BAR	butyl <i>o</i> -acetylricinoleate 邻乙酰蓖麻酸丁酯
BBP	benzyl butyl phthalate 邻苯二甲酸苄丁酯

缩写代号	增塑剂全称
BCHP	butyl cyclohexyl phthalate 邻苯二甲酸丁·环己酯
BNP	butyl nonyl phthalate 邻苯二甲酸丁·壬酯
BOA	benzyl octyl adipate (benzyl 2-ethylhexyl adipate) 己二酸苄·辛酯 (己二酸苄·2-乙基己酯)
BOP	butyl octyl phthalate (butyl 2-ethylhexyl phthalate) 邻苯二甲酸丁辛酯 (邻苯二甲酸丁·2-乙基己酯)
BST	butyl stearate 硬酯酸丁酯
CDP	cresyl diphenyl phosphate 磷酸甲酚二苯酯
DBA	dibutyl adipate 己二酸二丁酯
DBEP	di- <i>n</i> -butoxyethyl phthalate 邻苯二甲酸二- <i>n</i> -丁氧乙酯
DBF	dibutyl fumarate 反丁烯二酸二丁酯;富马酸二丁酯
DBM	dibutyl maleate 顺丁烯二酸二丁酯;马来酸二丁酯
DBP	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯
DBS	dibutyl sebacate 癸二酸二丁酯
DBZ	dibutyl azelate 壬二酸二丁酯
DCHP	dicyclohexyl phthalate 邻苯二甲酸二环己酯
DCP	dicapryl phthalate 邻苯二甲酸二辛酯

缩写代号	增塑剂全称
DDP	didecyl phthalate 邻苯二甲酸二癸酯
DEP	diethyl phthalate 邻苯二甲酸二乙酯
DGDB	diethylene glycol dibenzoate 二苯甲酸二甘醇酯
DHP	diheptyl phthalate 邻苯二甲酸二庚酯
DHXP	dihexyl phthalate 邻苯二甲酸二己酯
DIBA	diisobutyl adipate 己二酸二异丁酯
DIBM	diisobutyl maleate 顺丁烯二酸二异丁酯; 马来酸二异丁酯
DIBP	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯
DIDA	diisodecyl adipate 己二酸二异癸酯
DIDP	diisodecyl phthalate 邻苯二甲酸二异癸酯
DIHP	diisoheptyl phthalate 邻苯二甲酸二异庚酯
DIHXP	diisohexyl phthalate 邻苯二甲酸二异己酯
DINA	diisononyl adipate 己二酸二异壬酯
DINP	diisononyl phthalate 邻苯二甲酸二异壬酯
DIOA	diisooctyl adipate 己二酸二异辛酯
DIOM	diisooctyl maleate 顺丁烯二酸二异辛酯; 马来酸二异辛酯
DIOP	diisooctyl phthalate 邻苯二甲酸二异辛酯

缩写代号	增塑剂全称
DIOS	diisooctyl sebacate 癸二酸二异辛酯
DIOZ	diisooctyl azelate 壬二酸二异辛酯
DIPP	diisopentyl phthalate 邻苯二甲酸二异戊酯
DITDP	diisotridecyl phthalate 邻苯二甲酸二异十三酯
DMEP	di- ϱ -methoxyethyl)phthalate 邻苯二甲酸二- ϱ -甲氧基乙)酯
DMP	dimethyl phthalate 邻苯二甲酸二甲酯
DMS	dimethyl sebacate 癸二酸二甲酯
DNF	dinonyl fumarate 反丁烯二酸二壬酯;富马酸二壬酯
DNM	dinonyl maleate 顺丁烯二酸二壬酯;马来酸二壬酯
DNOP	di- <i>n</i> -octyl phthalate 邻苯二甲酸二正辛酯
DNP	dinonyl phthalate 邻苯二甲酸二壬酯
DNS	dinonyl sebacate 癸二酸二壬酯
DOA	dioctyl adipate (di-2-ethylhexyl adipate) 己二酸二辛酯 (己二酸二- ϱ -乙基己)酯)
DOIP	dioctyl isophthalate (di-2-ethylhexyl isophthalate) 间苯二甲酸二辛酯 (间苯二甲酸二- ϱ -乙基己)酯)
DOP	dioctyl phthalate (di-2-ethylhexyl phthalate) 邻苯二甲酸二辛酯

缩写代号	增塑剂全称
	邻苯二甲酸二 (2-乙基己)酯)
DOS	dioctyl sebacate (di-2-ethylhexyl sebacate) 癸二酸二辛酯 癸二酸二 (2-乙基己)酯)
DOTP	dioctyl terephthalate (di-2-ethylhexyl terephthalate) 对苯二甲酸二辛酯 对苯二甲酸二 (2-乙基己)酯)
DOZ	dioctyl azelate (di-2-ethylhexyl azelate) 壬二酸二辛酯 壬二酸二 (2-乙基己)酯)
DPCF	diphenyl cresyl phosphate 磷酸二苯甲酚酯
DPDB	di- <i>x</i> -propylene glycol dibenzoate 二苯甲酸二- <i>x</i> -丙二醇酯
DPOF	diphenyl octyl phosphate 磷酸二苯辛酯
DPP	diphenyl phthalate 邻苯二甲酸二苯酯
DTDP	diisotridecyl phthalate 邻苯二甲酸二异十三烷酯
DUP	diundecyl phthalate 邻苯二甲酸双十一烷酯
ELO	epoxidized linseed oil 环氧化亚麻子油
ESO	epoxidized soya bean oil 环氧化大豆油
GTA	glycerol triacetate 三乙酸甘油酯
HNUA	heptyl nonyl undecyl adipate (≡711A) 己二酸庚基·壬十一烷酯
HNUP	heptyl nonyl undecyl phthalate (≡711P) 邻苯二甲酸庚·壬十一烷酯

缩写代号	增塑剂全称
HXODA	hexyl octyl decyl adipate (≡610A) 己二酸己辛·癸酯
HXODP	hexyl octyl decyl phthalate (≡610P) 邻苯二甲酸己·辛·癸酯
NUA	nonyl undecyl adipate (≡911A) 己二酸壬基十一烷酯
NUP	nony undecyl phthalate (≡911P) 邻苯二甲酸壬基十一烷酯
ODA	octyl decyl adipate 己二酸辛·癸酯
ODP	octyl decyl phthalate 邻苯二甲酸辛·癸酯
ODTM	<i>n</i> -octyl decyl trimellitate 偏苯三酸正辛·癸酯
PO	paraffin oil 石蜡油
PPA	poly (propylene adipate) 聚己二酸丙二醇酯
PPS	poly (propylene sebacate) 聚癸二酸丙二酯
SOA	sucrose octa acetate 八乙酰基蔗糖
TBAC	tributyl <i>o</i> -acetylcitrate 邻乙酰柠檬酸三丁酯
TBEP	tri- <i>o</i> -butoxyethyl)phosphate 磷酸三 <i>o</i> -丁氧乙基)酯
TBP	tributyl phosphate 磷酸三丁酯
TCEF	trichloroethyl phosphate 磷酸三氯乙酯
TCF	tricresyl phosphate (<i>p</i> -cresyl phosphate) (TP) 磷酸三甲酚酯 (磷酸三甲苯酯)

缩写代号	增塑剂全称
TDBP	tri- 2, 3-dibromopropyl)phosphate 磷酸三 2, 3-二溴丙)酯
TDCP	tri- 2, 3-dichloropropyl)phosphate 磷酸三 2, 3-二氯丙)酯
TEAC	triethyl <i>o</i> -acetylcitrate 邻乙酰柠檬酸三乙酯
THFO	tetrahydrofurfuryl oleate 油酸四氢糠醇酯
THTM	triheptyl trimellitate 偏苯三酸三庚酯
TIOTM	triisooctyl trimellitate 偏苯三酸三异辛酯
TOF	trioctyl phosphate (tri-2-ethylhexyl phosphate) 磷酸三辛酯 (磷酸三 2-乙基己)酯)
TOPM	tetraoctyl pyromellitate (tetra-2-ethyl-hexyl pyromellitate) 均苯四甲酸四辛酯 (均苯四甲酸四 2-乙基己)酯)
TOTM	trioctyl trimellitate (tri-2-ethylhexyl trimellitate) 偏苯三酸三辛酯 (偏苯三酸三 2-乙基己)酯)
TPF	triphenyl phosphate 磷酸三苯酯
TTP	磷酸三甲苯酯 见 TCF
TXF	trixylyl phosphate 磷酸三二甲苯酯

附录 A

用于各术语中有关词语的缩写代号

(补充件)

A1 以缩写代号为序

缩写代号	词	语
A	acetate	乙酸酯
	acetyl	乙酰基
	adipate	己二酸酯
	alkyl	烷基
B	benzoate	苯甲酸酯
	benzyl	苄基
	bromopropyl	溴丙基
	butoxy	丁氧基
	butyl	丁基
C	capryl	辛基
	chloro	氯(代)
	citrate	柠檬酸酯
	cresyl	甲苯基
	cyclo	环
CH	cyclohexyl	环己基
D	decyl	癸基
	di	二;双
	diphenyl	二苯基
E	epoxidized	环氧化的
	ester	酯
	ethyl	乙基
F	fumarate	反丁烯酸酯;富马酸酯
	furfuryl	糠基
	phosphate	磷酸酯
G	glycerol	甘油
	glycol	乙二醇
H	heptyl	庚基
	hexyl	己基
	hydro	氢
I	iso	异
L	linseed	亚麻子

缩写代号	词	语
LO	linseed oil	亚麻子油
M	maleate	顺丁烯酸酯; 马来酸酯
	methyl	甲基
	methoxy	甲氧基
N	nonyl	壬基
	normal	正 (链) 的
O	octa	八
	octyl	辛基
	oil	油
P	paraffin	石蜡
	pentyl	戊基
	phenyl	苯基
	phosphate	磷酸酯
	phthalate	邻苯二酸酯
	poly	聚
	propylene	丙烯
	pyro	均
PM	pyromellitate	均苯四酸酯
R	ricinoleate	蓖麻醇酸酯
S	sebacate	癸二酸酯
	soya bean	大豆
	stearate	硬脂酸酯
	sucrose	蔗糖
	sulfonic	磺基
	sulfonic acid	磺酸
SO	soya bean oil	豆油
ST	stearate	硬脂酸酯
T	tere	对……二
	terephthalate	对苯二甲酸酯
	tetra	四
	tri	三
TM	trimellitate	偏苯三酸酯
U	undecyl	十一 (烷) 基
X	xylyl	二甲苯基
Z	azelate	壬二酸酯

A2 以词语为序

词 语	缩写代号	中 文
Acetate	A	乙酸酯
Acetyl	A	乙酰基
Adipate	A	己二酸酯
Alkyl	A	烷基
Azelate	Z	壬二酸酯
Benzoate	B	苯甲酸酯
Benzyl	B	苄基
Bromopropyl	B	溴丙基
Butoxy	B	丁氧基
Butyl	B	丁基
Capryl	C	辛基
Chloro	C	氯(代)
Citrate	C	柠檬酸酯
Cresyl	C	甲苯基
Cyclo	C	环
Cyclohexyl	CH	环己基
Decyl	D	癸基
Di	D	二;双
Diphenyl	D	二苯基
Epoxidized	E	环氧化的
Ester	E	酯
Ethyl	E	乙基
Fumarate	F	反丁烯酸酯;富马酸酯
Furfuryl	F	糠基
Glycerol	G	甘油
Glycol	G	乙二醇
Heptyl	H	庚基
Hexyl	H	己基
Hydro	H	氢
Iso	I	异
Linseed	L	亚麻子
Linseed oil	LO	亚麻子油
Maleate	M	顺丁烯酸酯;马来酸酯
Methyl	M	甲基
Methoxy	M	甲氧基
Nonyl	N	壬基

词 语	缩写代号	中 文
Normal	N	正 (键)的
Octa	O	八
Octyl	O	辛基
Oil	O	油
Paraffin	P	石蜡
Pentyl	P	戊基
Phenyl	P	苯基
Phosphate	F, P	磷酸酯
Phthalate	P	邻苯二甲酸酯
Poly	P	聚
Propylene	P	丙烯
Pyro	P	均
Pyromellitate	PM	均苯四酸酯
Ricinoleate	R	蓖麻醇酸酯
Sebacate	S	癸二酸酯
Soya bean	S	大豆
Soya bean oil	SO	豆油
Stearate	ST	硬脂酸酯
Sucrose	S	蔗糖
Sulfonic	S	磺基
Sulfonic acid	S	磺酸
Tere	T	对……二
Terephthalate	T	对苯二甲酸酯
Tetra	T	四
Tri	T	三
Trimellitate	TM	偏苯三酸酯
Undecyl	U	十一 (烷)基
Xylyl	X	二甲苯基

二、合成树脂与塑料常用法定计量单位
及与其它单位的换算关系

量的名称	法 定 单 位		非 法 定 单 位		换 算 关 系
	符号	中文符号	符 号	中文符号	
密度	kg /m ³	千克 /米 ³	lb /in ³ lb /ft ³	磅 /英寸 ³ 磅 /英尺 ³	1lb /in ³ = 27 679.9kg /m ³ 1lb /ft ³ = 16.018 5kg /m ³

(续表)

量的名称	法 定 单 位		非 法 定 单 位		换 算 关 系
	符号	中文符号	符 号	中文符号	
拉伸强度 弯曲强度 压缩强度 弹性模量 剪切强度	Pa	帕	kgf/cm ² kgf/mm ² kgf/in ² lbf/in ² (Psi) klbf/in ² (ksi) lbf/ft ²	公斤力/厘米 ² 公斤力/毫米 ² 公斤力/英寸 ² 磅力/英寸 ² 千磅力/英寸 ² 磅力/英尺 ²	1kgf/cm ² = 9.806 65 × 10 ⁴ Pa = 0.098 066 5MPa ≈ 0.1MPa 1kgf/mm ² = 9.806 65 × 10 ⁶ Pa = 9.806 65MPa 1kgf/in ² = 9.806 65Pa 1lbf/in ² = 689 4.76Pa = 6.895kPa ≈ 0.006 895MPa 1klbf/in ² = 6 894 760MPa = 6 894.76kPa 1lbf/ft ² = 47.880 3Pa = 0.047 88kPa
撕裂强度 剥离强度 抗劈强度	N/m	牛/米	kgf/cm lbf/in	公斤力/厘米 磅力/英寸	1kgf/cm = 9.806 65N/m ≈ 10N/m = 980.665N/m 1lbf/in = 175.126 77N/m
压力、 压强、 应力	Pa	帕	N/cm ² dyn/cm ² bar mbar mmHg mmH ₂ O Torr atm at	牛顿/厘米 ² 达因/厘米 ² 巴 毫巴 毫米汞柱 毫米水柱 托 标准大气压 工程大气压	1N/cm ² = 10 000Pa 1dyn/cm ² = 0.1Pa 1bar = 10 ⁵ Pa 1mbar = 100Pa 1mmHg = 133.322Pa 1mmH ₂ O = 9.806 65Pa 1Torr = 133.322Pa 1atm = 101 325Pa 1at = 98 066.5Pa
冲击强度	kJ/m ²	千焦/米 ²	kgf·cm/cm ²	公斤力·厘米/厘米 ²	1kgf·cm/cm ² = 0.098J/cm ² ≈ 0.1J/cm ² ≈ 1kJ/m ²
	kJ/m	千焦/米	kgf·cm/cm	公斤力·厘米/厘米	1kgf·cm/cm = 0.009 8kJ/m ≈ 0.01kJ/m
	J/m	焦/米	ft·lb/in	英尺·磅/英寸	1ft·lb/in = 0.533 4J/cm = 53.34J/m
	kJ/m ²	千焦/米 ²	ft·lb/in ²	英尺·磅/英寸 ²	1ft·lb/in ² = 0.21J/cm ² = 2.1kJ/m ²
运动粘度	m ² /s	米 ² /秒	st cst	斯托克斯 厘斯托克斯	1st = 1cm ² /s = 10 ⁻⁴ m ² /s 1cst = 1mm ² /s = 10 ⁻⁶ m ² /s
动力粘度	Pa·s	帕·秒	P cp kgf·s/in ² lbf·s/ft ² lbf·s/in ²	泊 厘泊 千克力·秒/米 ² 磅力·秒/英尺 ² 磅力·秒/英寸 ²	1P = 0.1Pa·s 1cp = 0.001Pa·s 1kgf·s/in ² = 9.806 65Pa·s 1lbf·s/ft ² = 47.880 3Pa·s 1lbf·s/in ² = 6 894.76Pa·s

(续表)

量的名称	法 定 单 位		非 法 定 单 位		换 算 关 系
	符号	中文符号	符 号	中文符号	
能、热、功	J	焦	$\text{kgf} \cdot \text{m}$ $\text{kW} \cdot \text{h}$ $\text{L} \cdot \text{atm}$ cal $\text{ft} \cdot \text{lbf}$ eV Btu erg	千克力·米 千瓦·时 米制马力·时 升·大气压 卡 英尺·磅力 电子伏特 英热单位 尔格	$1 \text{kgf} \cdot \text{m} = 9.806\,65 \text{J}$ $1 \text{kW} \cdot \text{h} = 3\,600 \text{kJ} = 3.6 \times 10^6 \text{J}$ $1 \text{米制马力} \cdot \text{时} = 2.647\,80 \times 10^6 \text{J}$ $1 \text{L} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{J}$ $1 \text{cal} = 4.186\,05 \text{J}$ $1 \text{ft} \cdot \text{lbf} = 1.355\,82 \text{J}$ $1 \text{eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ $1 \text{Btu} \approx 1\,055.06 \text{J}$ $1 \text{erg} \approx 10^{-7} \text{J}$
功率、 [辐射] 通量	W	瓦	$\text{kgf} \cdot \text{m} / \text{s}$ $\text{ft} \cdot \text{lbf} / \text{s}$ hp cal / s kcal / h Btu / h	公斤力·米/秒 米制马力 英尺·磅力/秒 英制马力 卡/秒 千卡/时 英热单位/时	$1 \text{kgf} \cdot \text{m} / \text{s} = 9.806\,65 \text{W}$ $1 \text{米制马力} = 735.499 \text{W}$ $1 \text{ft} \cdot \text{lbf} / \text{s} = 1.355\,82 \text{W}$ $1 \text{hp} = 745.7 \text{W}$ $1 \text{cal} / \text{s} = 4.186\,8 \text{W}$ $1 \text{kcal} / \text{h} = 1.163 \text{W}$ $1 \text{Btu} / \text{h} = 0.293\,071 \text{W}$
温度	$^{\circ}\text{C}$ K	$^{\circ}\text{C}$ 开	$^{\circ}\text{F}$	华氏度	$1^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \div 1.8$ $1 \text{K} = 1^{\circ}\text{C}$ (当表示温度差和温度间隔时)
热导率	$\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$	瓦 / (米·开)	$\text{cal} / (\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ $\text{kcal} / (\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})$ $\text{Btu} / (\text{ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F})$ $\text{kcal} \cdot \text{cm} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C})$	卡 / (厘米·秒·开) 千卡 / (米·时·开) 英热单位 / (英尺·时·华氏度) 千卡·厘米 / (米 ² ·时·摄氏度)	$1 \text{cal} / (\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}) = 418.68 \text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ $1 \text{kcal} / (\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K}) = 1.163 \text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ $1 \text{Btu} / (\text{ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F}) = 1.730\,73 \text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ $1 \text{kcal} \cdot \text{cm} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}) = 0.011\,63 \text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$
比热容、 比熵	$\text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$	焦 / (千克·开)	$\text{kcal} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ $\text{kgf} \cdot \text{m} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ $\text{Btu} / (\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F})$ $\text{ft} \cdot \text{lbf} / (\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F})$	千卡 / (千克·开尔文) 千克力·米 / (千克·开尔文) 英热单位 / (磅·华氏度) 英尺·磅力 / (磅·华氏度)	$1 \text{kcal} / (\text{kg} \cdot \text{K}) = 4\,186.8 \text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ $1 \text{kgf} \cdot \text{m} / (\text{kg} \cdot \text{K}) = 9.806\,65 \text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ $1 \text{Btu} / (\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F}) = 4\,186.8 \text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ $1 \text{ft} \cdot \text{lbf} / (\text{lb} \cdot ^{\circ}\text{F}) = 5.380\,32 \text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$
介电强度	kV / mm	千伏/毫米	V / mil	伏/密耳	$1 \text{V} / \text{mil} = 0.04 \text{kV} / \text{mm}$
长度	m	米	in ft yd mil $\text{\AA}$	英寸 英尺 码 密耳 埃	$1 \text{in} = 0.025\,4 \text{m} = 25.4 \text{mm}$ $1 \text{ft} = 30.48 \text{cm}$ $1 \text{yd} = 91.44 \text{cm}$ $1 \text{mil} = 0.025\,4 \text{mm}$ $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m} = 0.1 \text{nm}$ (纳米)
面积	m^2	米 ²	in^2 ft^2	英寸 ² 英尺 ²	$1 \text{in}^2 = 6.451\,6 \times 10^{-4} \text{m}^2$ $1 \text{ft}^2 = 0.092\,903 \text{m}^2$

(续表)

量的名称	法定单位		非法定单位		换算关系
	符号	中文符号	符号	中文符号	
体积	L (l) m ³	升 米 ³	in ³ ft ³ Ukfloz Usfloz Ukgal Usgal	英寸 ³ 英尺 ³ 英液盎司 美液盎司 英加仑 美加仑	1L = 1dm ³ = 10 ⁻³ m ³ 1in ³ = 1.638 71 × 10 ⁻⁵ m ³ 1ft ³ = 0.028 316 8m ³ 1Ukfloz = 28.413 1cm ³ 1Usfloz = 29.573 5cm ³ 1Ukgal = 4.546 09dm ³ 1Usgal = 3.785 41dm ³
质量	kg	千克 (公斤)	lb oz	磅 盎司	1lb = 0.453 592kg 1oz = 28.349 5g
力	N	牛	kgf dyn lbf	千克力 达因 磅力	1kgf = 9.806 65N 1dyn = 1 × 10 ⁻⁵ N 1lbf = 4.448 22N
力矩	N·m	牛·米	kgf·m lbf·in lbf·ft	千克力·米 磅力·英寸 磅力·英尺	1kgf·m = 9.806 65N·m 1lbf·in = 0.112 985N·m 1lbf·ft = 1.355 82N·m
线密度	kg/m	千克/米	den	旦尼尔	1tex = 1g/km = 10 ⁻⁶ kg/m 1den = $\frac{1}{9}$ g/km = 0.111 112 × 10 ⁻⁶ kg/m
磁通 [量]	Wb	韦	Mx	麦克斯韦	1Mx ≜ 10 ⁻⁸ Wb
磁通 [量]密度、 磁感应强度	T	特斯拉	Gs、G	高斯	1Gs ≜ 10 ⁻⁴ T
线胀系数	1/K	1/开	°F ⁻¹	华氏度 ⁻¹	1°F ⁻¹ = 1.8K ⁻¹
电导率	S/m	西/米	Ω ⁻¹ ·m ⁻¹	欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹	1Ω ⁻¹ ·m ⁻¹ = 1S/m
光亮度	cd/m ²	坎/米 ²	nt	尼特	1nt = 1cd/m ²
照射量	C/kg	库/千克	R	伦琴	1R = 2.58 × 10 ⁻⁴ C/kg
剂量当量、剂量 当量指数	Sv	希	rem	雷姆	1rem = 10 ⁻² Sv
吸收剂量、比授 予能、比授动能、 吸收剂量指数	Gy	戈	rad (rd)	拉德	1rad = 10 ⁻² Gy
[放射性]活度	Bq	贝可	Ci	居里	1Ci = 3.7 × 10 ¹⁰ Bq
磁场强度	A/m	安/米	Oe	奥斯特	1Oe ≜ $\frac{1}{4\pi} \times 10^{-3}$ A/m