

改性聚四氟乙烯（PTFE）

悬浮聚合的共聚高分子

简介、

目前市场上只有几种聚四氟乙烯改性的树脂。两种参与改性 PTFE 的可共聚单体材料分别是六氟丙烯（ $\text{CF}_3\text{—CF=CF}_2$ ，缩写：HFP）和全氟丙基乙烯基醚（ $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CF=CF}_2$ ，缩写：PPVE）。PTFE 与这些改性共聚单体发生化学反应生成不同种类的含氟聚合物。最常见的化学改性 PTFE 材料是含氟的热塑性材料，比如 PFA（四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚 共聚物）和 FEP（氟化乙烯丙烯共聚物，又叫氟化乙丙橡胶）。适量的共聚单体添加到 PTFE 中改变了化学分子结构使得共聚材料显示出热塑性。基于此，科学家们又发明了一种不常见的改性 PTFE，它具有很多独特的特性。

这种改性的 PTFE，商业名称：Hostaflon，学名：TFM。它是一种可热加工的材料，同时具有优良的蠕变强度、较低的熔融黏度和较高的透明性。目前它在容器衬里、密封垫片、装置衬里、层压贴合、轴承制作和泵组件等工业领域有很多应用。TFM 的这些具体应用包括材料的物理性能和分子间的特性等方面，在下面逐一列出。

物理性能、

在熔融温度以下，PTFE 是以无定型相态和结晶相态两相共存。两者相比，结晶相态密度稍高但机械性能较差；无定型相态虽密度稍低，但有着相对优异的机械性能。因此，我们希望减少结晶相态增加无定型相态。传统的减少结晶相态的做法是控制聚合物的分子量，理论表明增加分子量能使结晶相态的形成更加困难。PTFE 一般都需要大大增加分子量以获得更高的综合性能。通常情况下，PTFE 的摩尔质量都是以 10000g 为单位才能从理论上降低结晶相态。虽然增加了分子量使得结晶相态降低，但是伴随着高分子量的缺点是熔融状态下的超高粘度，同时也导致 PTFE 不能注射成模和热熔加工，只能烧结成型。

PTFE 可以与诸如全氟乙烯基醚等共聚单体发生化学反应改性。这些共聚单体何

以很好的抑制改性材料的结晶，同时可控地增加无定型组分含量。少量的 PPVE 共聚单体就能对结晶相态产生极大影响，即使含量低到质量百分比为 0.02-0.1%。当共聚单体的质量分数达到 3-15% 时，体现的性能等同于 PFA。PPVE 的加入不仅减少了结晶相态的组分还大大降低了共聚物的分子量。理论表明，非常少的质量分数，即 0.04-0.1%，就能极大地降低结晶相态和分子量。

TFM 就是 PTFE 单体在悬浮聚合时加入了占质量分数 0.1% 的 PPVE 单体而共聚形成的共聚高分子材料。

TFM 本身分子量比较低，同时整个支链链段又表现出高度的无定型相态。高组分的无定型相态和众多支链链段又增加了它的热塑机械性能。

基于上述理论，TFM 比传统的 PTFE 分子量低 80%。尽管分子量大大降低通常会导致无定型组分减少，但事实是因为改性，TFM 的无定型相态含量比通常的 PTFE 要多。较低的分子量使得 TFM 有较高的致密性，从而得到更好的熔融粘度、减少了分子间的微孔，进而获得更好的热熔性加工性能。

材料特性、

通过增加无定型组分含量、减少共聚物分子量和增加侧向支链使得共聚高分子聚合物获得更好的综合性能。

减少分子量使得聚合物有更好的热熔加工性能和加热烧结过程中优异的分子间粘结力。增加无定型组分含量和侧向分子间键或支链可以增强基材树脂的热塑机械综合性能。

材料的热塑机械性能主要表现为力，模数和其他性能以及这些性能随温度的变化关系等等。

TFM 共聚物分子间的结合使得熔结状态的切片表现出优异的质量和性能。因为熔融粘度的降低，分子单体间距较传统的 PTFE 更加靠近。图一显示了传统的 PTFE 分子间更易出现桥接现象（即分子架桥搭接，增加了分子间的空隙）；图二表明 TFM 分子间的连接更加紧密。通过与传统的 PTFE 切片相对比，在同样的切片环境下，我们可以发现重要的不同之处，即 TFM 的切片更加光滑致密。同时 TFM 的切片微孔和分子空隙（缺陷）更少，这使得 TFM 与传统的 PTFE 相比有更好的抗渗透性能。

高分子材料的另外一个重要性能指标就是粘弹性。粘弹性表明了高分子具有粘性流体和弹性固体两种状态。粘性和弹性之比完全是由温度决定的。

高分子材料在所有温度范围内表现出粘性和弹性同时共存。在高温状态，它表现出高粘态流体状态；在低温状态，它表现出高弹性固体状态。即使在室温状态，很多弹性体，尤其是 **PTFE**，容易出现流动和蠕变（就是常说的冷流）。他们表现出室温粘性流动性质。负载力作用下的形变就是材料具有粘弹性的表现。

TFM 与传统的 **PTFE** 相比，在熔点以下，有负载力作用时具备更小的蠕变和变形，这表现出 **TFM** 能有更高温度的粘弹性表现。在熔点以下，**TFM** 比传统的 **PTFE** 有更好的粘度；然而在熔点温度以上，**TFM** 的粘度又比 **PTFE** 小（流动性更好）。在较低的温度，**TFM** 拥有较高的弹性是因为改性的共聚单体产生的高组分的无定型和支链含量；高于熔点时的低粘度是因为 **TFM** 的较低分子量。在高于熔融温度后，**PTFE** 即不是无定型态也不是结晶态。

图 3 到图 5 体现了 **TFM** 与传统的 **PTFE** 性能比较，结果表明，纯的 **TFM** 综合性能与 25%碳填充的 **PTFE** 综合性能十分接近。

低的分子量使得 **TFM** 能提供诸多优良性能。低的熔融粘度也使烧结加工时粒子间粘结力大大增强。粒子通过运动很容易就把分子间原有的空隙和微孔（缺陷）填充，从而使机械性能增强。

这种减小的熔融粘度使得 **TFM** 拥有更好的电学性能。由于 **TFM** 较传统的 **PTFE** 粒子间结合更加紧密，使得它拥有更好的抗电作用力和防电弧击穿力。

这种减小的熔融粘度还使 **TFM** 拥有更好的热塑机械性能。这种致密的、均一微观结构的烧结型 **TFM** 在断裂时有更好的延展性（伸长率）。理论上，影响延展性的一个最大问题是应力裂纹扩展特性。对于粒子间力很差的塑性材料来说，应力扩展一般发生在材料微观结构中有缺陷的地方，并向外延伸。烧结加工的 **TFM** 粒子之间很好的结合，这使得烧结过程中粒子之间能长时间保持相互粘着，从而减少了应力扩展频率和大尺寸孔洞的产生。基于这个原因，**TFM** 较传统的 **PTFE** 有更好的热塑机械性能。

减少了应力裂纹扩展的几率和路径，使得 **TFM** 在不断变化的使用温度下，拥有更好的延展性和拉伸强度。

综合比较，TFM 与传统的 PTFE 相比，具有很低的分子量和高组分的无定型相态，使得它有以下几个主要优点：

- 1) 热态加工更加容易（分子量原因）；
- 2) 增强抗蠕变力和更小的变形（防止冷流能力提高）；
- 3) 增加了它的热态机械性能（可更高温度应用）
- 4) 减少了介质可渗透性（防渗透性提高）。