

研究简报

辐射接枝聚四氟乙烯的形态结构与结晶性质*

梁 恕 湘 周 式 毅

(化工部晨光化工研究院, 四川富顺)

辐射接枝是高聚物改性的重要方法, 它特别适用于一般的化学方法难以实现改性的高聚物, 如聚四氟乙烯 (PTFE) 利用辐射接枝改进粘附性取得较好的效益^[1]。

不久以前, Yamakowa 等人曾对辐射接枝聚乙烯的结构作了讨论^[2,3]。本文用光学显微镜和 X-射线等方法对 PTFE 辐射接枝苯乙烯 (St)-丙烯酸 (AA) 接枝共聚物的超分子结构进行表征, 并研究了不同接枝量对其结晶性质的影响。

本文选用国产 0.1mm 定向 PTFE 薄膜, 用 ⁶⁰Co γ 辐照接枝, 制备接枝量分别为 6.3%、7.7%、9.9%、10.5% 和 28.5% 五种试样。用光学切片机和 LKB 超薄切片机制样, 用偏光显微镜和 DXA4-10 型(上海产)电镜观察。在日立 H-500 型作扫描电镜观察。结晶度 (X_c) 用日本理学电镜 3015 型 X-射线衍射仪, 按下式计算^[4,5]：

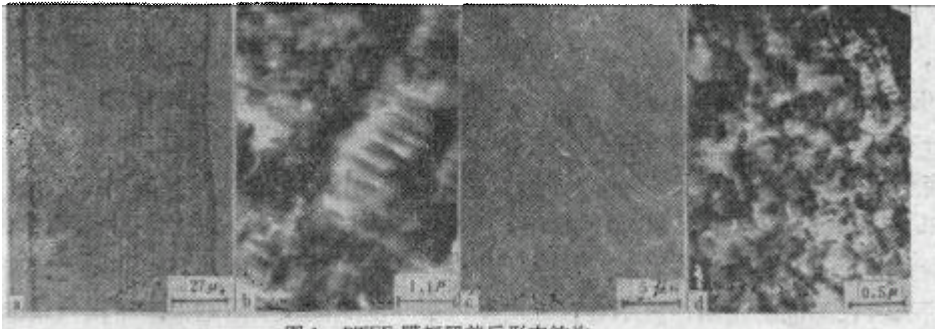


图1 PTFE膜辐照前后形态结构

辐照前: a) 下偏光断面照片; b) TEM 照片; 辐照后: c)、d) TEM 照片。

$$X_c = \frac{100 \cdot I_c}{I_c + KI_a} \%$$

1. 本体 PTFE 结晶形态及其辐照效应

图 1a 显示出聚晶结构特征。次级结构形成一系列带状结晶, 带晶表面具有垂直于带长的结构纹路(图 1b), 高聚物链的排列平行于结构纹路方向^[6]。辐照后试样表面出现长短不等的裂纹, 如图 1c 所示。同一条带晶的某几处出现微小龟裂和相互错动(图 1d)。

2. 接枝共聚物超分子结构表征

接枝共聚物的断面结构和典型表面形态如图 2a—g 所示。图 2a 示有 A、B、C 三个结

* 1983年8月8日收到。

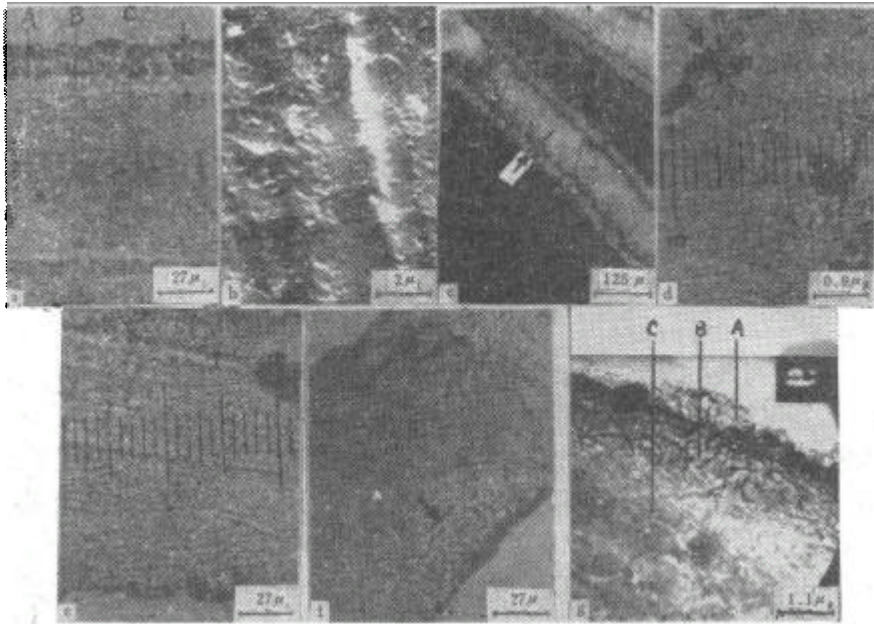


图 2 接枝共聚物形态结构显微照片

a) 下偏光断面(10.5%); b) SEM 照片(6.3%); c) 正交偏光断面(6.3%); d) 下偏光断面(6.3%); e) 下偏光单面(9.9%); f) PCM 照片(10.5%); g) 断面 TEM 照片(6.3%)。

构区域,各部分的形态各不相同,各有特征。在正交偏光显微镜下 A 区域消光(各向同性层),由 St-AA 均聚物组成; B 区域为 St-AA 和 PTFE 共聚物组成各向异性层; C 层为 PTFE 一项组成。B、C 二区域在正交偏光显微镜下被一条清晰的消光线隔开,由于接枝链条分布不均,消光线呈波纹状(图 2c)。接枝量不大时(6.3%),均聚物结构呈球粒状(图 2d 中箭头所示),其直径约 2.7—4.1 μ 。接枝量增大(9.9%),球粒结构有减小的趋势(图 2e)。图 2b 接枝共聚物表面 SEM 照片示出,接枝共聚物开始接枝时先填满膜面沟槽,随接枝量增大(6.3—10.5%),接枝层厚度发生相应变化,如图 2d—f 所示,箭头所示为接枝部位。各箭头所处部位至膜面距离不等,说明接枝层厚度随接枝量而增大。若没接枝的共聚物层总厚度“d”(图 2a),量出各向异性层厚“m”,接枝层厚“d-m”即可快速测出,该法简单、灵敏,已在生产中广泛应用^[1]。图 2f 为接枝量 10.5% 时 PCM 照片,显示出接枝链条(暗相)进入基膜内(箭头所示部位)。接枝共聚物试样断面 TEM 照片证实 A、B、C 三部分结构,如图 2g 所示。观察表明,接枝共聚物无论内部或外部,微观或亚微观结构均发生了变化,各个结构区域显出完全相联的痕迹,并以化学键与共聚物相连^[1,8]。

图 3a 表示高温接枝共聚物断面,在正交偏光下出现明暗相间,不连续的锯齿状结构,其结构单元多数呈“黑夜路灯”形状,它们的取向方向与膜面呈垂直。与聚乙烯接枝的图象类似^[2]。从各向异性层切取断面 TEM 观察表明,许多链条垂直于膜表面向内伸展(图 3b),图中箭头所示,各链条排列方式和堆砌尺度不等。薄弱部位堆砌的尺度宽些。观察膜面链条堆砌形态发现,高低不齐的条状结构,其结构单元多呈“S”字形(图 3c),更有趣的是其堆砌方向恰与膜内堆砌方向相反。可以认为在相应的接枝条件下,它们的堆砌速度并不相同。图 3d、e 示出高温接枝时出现另一种典型交联网络结构。图中亦可看到网络

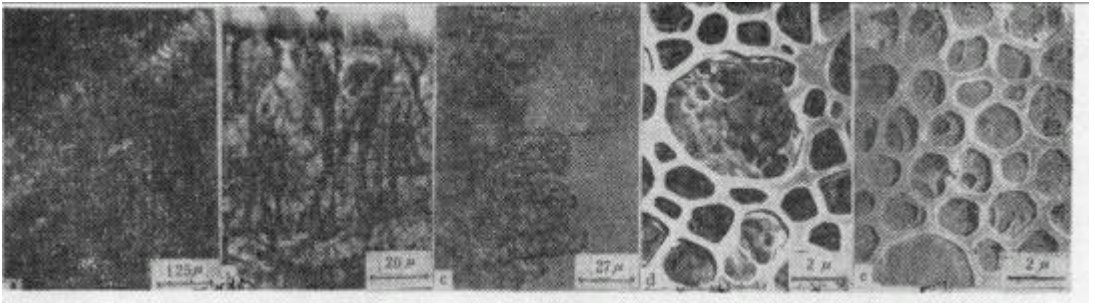


图3 高温接枝共聚物形态结构显微照片

共聚物接枝量为 28.5%；接枝温度为 $\sim 34^{\circ}\text{C}$ 。

- a) 正交偏光照片断面形态； b) TEM 照片膜内链条堆砌； c) 下偏光照片膜表面接枝链条生长状态； d)、e) SEM 照片交联网络结构。

之间充填着初始接枝物的粒状结构(图 3d),部分网络呈层状叠加迹象,其网孔大小和形态均不相同(图 3e)。

为了对接枝链条生长情况作进一步了解,曾用图 3c 试样进行 SEM 和 TEM 断面观察。SEM 照片显示出枝条相互交叉取向较好的树枝状结构(图 4a),TEM 观察证实链条具有菱形形状网络结构(图 4b 中标有“0”符号)。可以推想,初始网络由两对相互对称交叉的链结组成。链结处在相交成 60° 的面上,各网络结点的位置,受链结长度所限,一个链结长有 $0.3\text{--}0.5\mu$ 。一个链条中可包含若干个链结,它们的方向和规整度均受接枝条件的影 响。在接枝过程中,由于内应力影响^[2],其网络结构形态不尽相同,也会发生畸变,这是因为结点的生长往往受阻的结果。



图4 接枝链条堆砌形态结构电镜图(接枝量为 28.5%)

- a) 断面 SEM 照片； b)、c) 断面 TEM 照片。

图 4c 为接枝链条在基膜内堆砌状态 TEM 照片,在链条堆砌的方向,长度要增加,结果与本体相邻的晶体挤得很紧,因此,生长到边界,并不终止,而使链条生长方向发生改变结果使它呈弯曲的珠串状。箭头 A 为链的弯曲部位, B 为链条相碰部位。链条周围有无规取向的区域结构,可能是辐射感致的断裂链聚集体^[9]。

其膜 PTFE 在接枝过程中结构的变化,如图 5a 所示,在聚集体之间观察到纵横交错的成纤结构,而且在各自的接头处有被链“缝合”的迹象,呈现错乱交替的梯形网络结构,它与接枝共聚物层有明显的界限(图中标有虚线)。随接枝量增大,网络间隙越小,被缝合的线条愈密(图 5b)。这种结构与上述二网络结构有明显区别。

上述推理与材料性能符合,接枝发生在膜表面,St-AA 均聚物分子链上一COOH 基

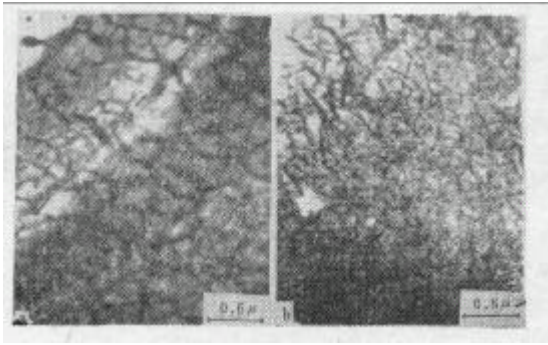


图5 接枝共聚物梯形网络结构
a) 接枝量为 9.9% (TEM);
b) 接枝量为 28.5% (TEM).

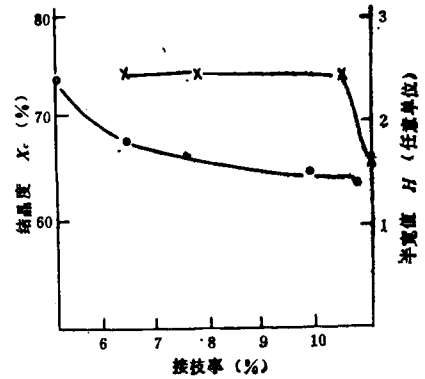


图6 接枝率对共聚物结晶度和半宽值的影响
—○—代表结晶度; —×—代表半宽度。

必是材料粘结强度的主要贡献者,粘结强度高达 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ^[1,9],接枝发生在膜内,制品性能显著恶化(低于 $45\text{kg}/\text{cm}^2$)

3. 辐射接枝对共聚物结晶性质的影响

接枝量对共聚物结晶度和半宽值影响曲线如图6所示。初始接枝时,结晶度下降,衍射峰最大值的半宽值增大,表明材料已受辐射影响,同级结构尺度变小。随接枝量增大,共聚物结晶度随之降低,说明接枝链条数目的改变只能引起结晶度的变化,支链并没有穿过 PTFE 晶区,故接枝后其晶胞结构不变,这与 Sella 所得结果相似^[10]。

以上辐射接枝过程中结构的变化,说明接枝共聚物内部结构并不是均匀的,而是具有各种形态超分子结构存在(线型结构、交联网络结构、支链网络结构和梯形网络结构)。各种结构与接枝条件密切相关,通过这些结构而影响材料性能。

致谢 我院能源组提供样品,X-射线谱由X光组提供;成都地矿所拍摄SEM照片,在此深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 陈鹤鸣、张志宏、唐荣保,高分子通讯,1979,(6),348.
- [2] Shinzo Yamakawa, Fumio Yamamoto and Yoshinori Kato, *Macromol.*, 1976, 9, 754.
- [3] Fumi Yamamoto, Shinzo Yamakawa and Yoshinori Kato, *J. Polym. Sci.*, 1978, 16, 1898.
- [4] Sella, C., *J. Polym. Sci.*, 1962, 57, 529.
- [5] Pinkerton, D. M. and Sach, B. T., *J. Chem.*, 1970, 23, 1947.
- [6] Bunn, C. W., Cobbold, A. J., *J. Polym. Sci.*, 1958, 28, 365.
- [7] Charlesby, A., “原子辐射与聚合物”,李世璠、张慰盛译,上海科学技术出版社,1963,410,352.
- [8] 特许公报,昭47-39939.
- [9] 唐荣保、陈鹤鸣、梁恕湘,辐射研究与辐射工艺学报,1985,3,1.
- [10] Sella, C., Chapiro, A. and Matsumoto, A., *J. Polym. Sci.*, 1962, 57, 529.

SUPERMOLECULAR STRUCTURES AND CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY RADIATION-INDUCED GRAFTING

LYAN Shusyan and ZHOU Shiyi

(Chenguang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Sichuan Fushun)

ABSTRACT

Supermolecular Structures and crystallization behaviors of the gamma-radiation induced graft copolymerization of styrene (St)-acrylic acid (AA) to polytetrafluoroethylene were investigated with electron-optical microscope and X-ray diffraction.

It was shown that the morphology of crystals obtained changes regularly with increasing graft dose.

Four kinds of typical structure morphology (they belong to the linear structure. Graft network, ladder type network, cross-linked network) were observed from graft copolymer layer. It is demonstrated that the grafted chain aligned perpendicular to the surface films.

The results obtained from X-ray diffraction showed that the change of structure occurs; The crystallinity of macromolecular decreases; the size of crystal becomes smaller.