

聚(对亚苯基-1,3,4-噁二唑)纤维表面氟化处理研究*

贾二鹏¹ 杨 潇² 刘向阳¹ 叶光斗¹ 徐建军^{1**}

(¹ 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

(² 西南大学纺织服装学院 重庆 400700)

摘 要 采用氟气(F₂)对聚(对亚苯基-1,3,4-噁二唑)(*p*-POD)纤维表面进行直接氟化处理. 衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)和表面电子能谱(XPS)的结果显示,通过直接氟化处理,*p*-POD纤维较易与F₂发生反应,表面大分子链上引入了大量C—F键,表面氟元素含量高达28.2%,且F原子以—CF/C≡O、—CFH及—CF₂形式存在,表明在表面氟化过程中,既有取代反应,也有加成反应. 热失重(TGA)结果表明氟化前后*p*-POD纤维的耐高温性能没有受到影响,X射线衍射图谱(XRD)表明氟化后纤维的聚集态有序性略微增加. 氟化前后纤维的断裂强度基本无变化,在体积分数为20%的硫酸溶液中的人工加速酸老化条件下,氟化后纤维在老化120 h后的断裂强力保留率在80%以上,相比氟化前的纤维提高了约90%,即耐酸性得到明显改善. 推测表面氟化处理改善*p*-POD纤维耐酸性的机理是氟化后*p*-POD纤维表面N元素含量降低,抑制了溶剂化过程;纤维表面致密程度得到提高以及F原子与酸液形成氢键,从而阻止噁二唑环的质子化,延缓了老化进程.

关键词 聚(对亚苯基-1,3,4-噁二唑)(*p*-POD)纤维, 氟化, 耐酸性

表面氟化是一种将氟原子引入聚合物表面,进而形成具有类似于聚四氟乙烯(PTFE)结构与性能的表面处理技术. 由于表面氟化仅使材料表面发生化学反应,因而材料基体本身所具有的性能(如力学性能、热稳定性、结晶性等)不会受到影响. 表面氟化技术已经广泛应用于各种聚合物,如PE、PP、PVC等,可根据不同用途来控制氟化条件,进而改善材料的阻隔性能、粘接性能以及亲水亲油性. 目前学者对脂肪族柔性链和芳香族直链聚合物的氟化处理研究较多^[1~3],而对芳香族杂环聚合物涉及较少,仅刘向阳^[4]等报道过关于聚酰亚胺表面氟化处理研究.

聚1,3,4-噁二唑(poly(1,3,4-oxadiazole)s, POD)类聚合物是指在大分子主链上含有噁二唑五元杂环的一类聚合物. 其中聚(对亚苯基1,3,4-噁二唑)(*p*-POD),由于苯环和噁二唑环交替排列的刚性结构,赋予了*p*-POD诸多优异的性质,如良好的热稳定性、电绝缘、耐溶剂性、特殊的导电性以及电致发光等性能^[5~10]. 由于分子链的刚性结构,*p*-POD不溶于一般的有机溶剂,仅溶于硫酸、甲烷磺酸和多聚磷酸中.*p*-POD纤维经各种有机溶剂长时间浸泡后,仍然能保持较好的力学性能和尺寸稳定性,但*p*-POD纤维在加速酸老化条

件下会发生一定程度的老化降解^[11~13].

本文尝试采用F₂对*p*-POD纤维进行表面氟化处理. 通过衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)和表面电子能谱(XPS)研究了纤维氟化前后表面分子结构的变化和反应机理,通过扫描电镜(SEM)表征了纤维氟化前后表面形貌结构的变化,利用X射线衍射(XRD)和热失重分析(TG)对比了*p*-POD纤维氟化前后各种性能的变化,并研究了氟化后*p*-POD纤维力学性能于加速酸老化条件下的老化情况,简单推测了改善*p*-POD纤维耐酸性的机理.

1 实验内容

1.1 原料

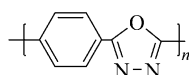
对苯二甲酸(TPA), 99 + %, Acros Organics公司; 20%发烟硫酸,工业级,成都市科龙化工试剂厂; 硫酸肼(HS),工业级,四川泸州化工厂,重结晶提纯; 硫酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂; 氟气(F₂体积分数为10%的F₂/N₂混合气体),成都百塑高分子科技有限公司.

1.2 纤维样品的制备

通过高温溶液缩聚合成出结构式如示意图1的*p*-POD,并采用湿法纺丝工艺制备了线密度为

* 2011-06-20 收稿, 2011-11-07 修稿; 国家自然科学基金面上项目(基金号 50873061)资助; ** 通讯联系人, E-mail: xujj305@sohu.com
doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11204

1.67 dtex, 拉伸强度为 3.2 cN/dtex, 断裂伸长率为 25% ~ 30%, 成环率为 92% 的 *p*-POD 纤维^[14].



Scheme 1 Structural formula of *p*-POD

1.3 氟化纤维样品的制备

氟化处理在室温下的密闭 316 不锈钢容器中进行, 容器带有充气接口和真空接口. 将 1.2 节中制得的 *p*-POD 纤维置于容器中, 将氮气通入反应釜中, 充分置换釜内空气 3 ~ 4 次, 然后通入一定量的氧气和 F_2/N_2 混合气体, 氟气的分压控制在 10 ~ 15 kPa^[15], 在室温下反应 1 ~ 20 min 后, 用真空管路抽走容器内的混合气体, 并用氮气置换 3 次, 打开容器取出纤维, 用以表征测试.

1.4 加速酸老化实验

配置 20% (按体积分数) 的硫酸溶液, 在避光条件下将氟化前后 *p*-POD 纤维浸泡其中, 定时取样, 冲洗, 干燥.

1.5 试样性能测试及表征

采用傅立叶红外光谱仪 (MAGNAIR560 型, 美国 Nicolet 公司), 表征酸老化前后 *p*-POD 特征官能团的变化.

采用 X 射线光电谱仪 (V4150 型), 分析老化前后纤维表面元素变化情况. 激发源为 Mg 靶, 实验过程中真空度为 1.33×10^{-6} Pa, 高分辨率扫描谱通过能为 20 eV, 扫描步长为 0.05 eV.

采用扫描电镜 (JSM-5900LV 型, 日本电子株式会社) 表征氟化前后纤维表面结构与形貌的变化.

采用 TGA 法 (热分析仪为美国 TA 公司 Q600 型) 表征氟化前后 *p*-POD 纤维的耐高温性能, N_2 氛围, 升温速率 10 K/min.

采用旋转阳极 X 光衍射仪 (D/max-rA 型, 日本理学株式会社) 表征氟化前后 POD 纤维聚集态结构, 测试条件: 光源为 Cu/石墨单色器, 电压 42 kV, 电流 110 mA, 测试范围 (2θ) $3^\circ \sim 50^\circ$.

采用纤维电子强力仪 (YG001A 型, 太仓纺织仪器厂) 进行纤维力学性能测试, 计算断裂强力和断裂伸长比的保留率.

2 结果与讨论

2.1 氟化前后 *p*-POD 的 ATR-FTIR 表征

图 1 为氟化前后 *p*-POD 纤维的 ATR-FTIR 谱

图. 由图谱可以看到, 氟化后 *p*-POD (谱图 b) 表面分子结构中苯环骨架伸缩振动特征峰 ($1580 \sim 1420 \text{ cm}^{-1}$) 已经消失, $1215 \sim 1113 \text{ cm}^{-1}$ 出现了 C—F 键特有的伸缩振动宽峰, 并部分掩盖了 960 cm^{-1} 噁二唑环的特征吸收峰. 此外, 纤维经表面氟化处理后, 在 1754 cm^{-1} 出现弱的羰基伸缩振动峰, 表明 *p*-POD 时会生成少量游离的羰基, 这可能是由于氟化后材料暴露于空气中的缘故^[16], 在氟化层形成的都是一些长寿命的自由基^[4], 氟化结束后其仍然大量存在. 在接触到氧气的情况下会生成一些 —C(O)F 基团, 进而被空气中的水蒸气水解至 —C(O)OH ^[17].

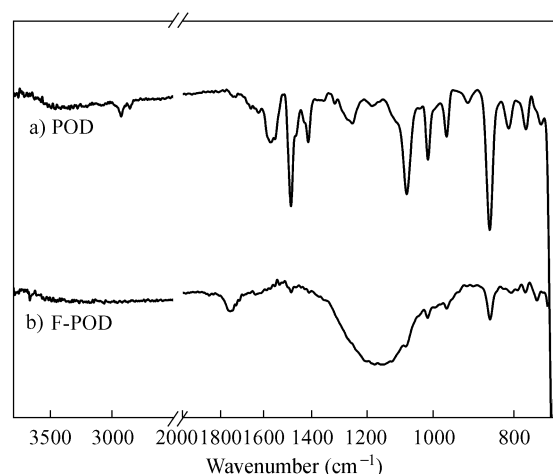


Fig. 1 ATR-FTIR spectra of *p*-POD fibers (a) before fluorination and (b) after fluorination

2.2 氟化前后 *p*-POD 的 XPS 表征

通过 XPS 表征可进一步分析 *p*-POD 表面 F 元素的价态形式及含量. 图 2 为氟化前后 *p*-POD 的 XPS 图谱. 由图可知, 氟化前 (谱图 a), *p*-POD 只含有 C、N、O 3 种元素. 氟化后 (谱图 b), 可以明显看到, 在 686 eV 出现了较强的 F 元素结合能吸收峰, 表明经表面氟化处理后 *p*-POD 纤维表面成功的引入了 F 元素. 表 1 为氟化后 *p*-POD 表面各元素的具体含量. 可以看到, N 元素含量降低较多, 这可能是氟气与 *p*-POD 纤维表面的分子发生反应, 产生了重排, 或者由于 F 元素的强极性, 导致分子链的构象发生了变化. 而 F 元素含量高达 28.2%, 表明 *p*-POD 很容易与氟气反应, 从而在表面上引入大量氟元素. 高含量的氟元素也表明, 氟气不仅与 *p*-POD 发生取代反应, 可能还同时存在加成反应.

图 3 是 C1s 的 XPS 分谱, 有助于进一步分析 C—F 的价态结构. 图 3(a) 是初始 *p*-POD 纤维 C1s

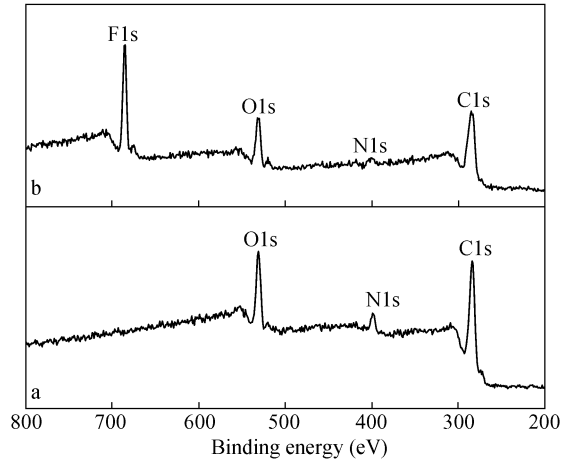


Fig. 2 XPS spectra of *p*-POD fibers (a) before fluorination and (b) after fluorination

分谱的扫描结果. 结合能 284.7, 285.55, 287 和 288 eV 分别是 *p*-POD 大分子骨架中的 C—C, C—O, C=N 以及残余的 N—C=O. 经过氟化处理后, 见图 3(b), *p*-POD 表面 C—F 键成分较复杂, 形成了多种环境的 C—F. 其中 284.7 eV 为 C—C/C—H, 287.6 eV 为 —CF/C=O, 289 eV 为 —CFH, 291 eV 为 —CF₂. 这进一步说明在表面氟化过程中, 既有取代反应, 也有加成反应.

Table 1 Surface element content of *p*-POD fibers before and after fluorination

	Element			
	C (%)	N (%)	O (%)	F (%)
Before fluorination	74.26	11.27	14.48	—
After fluorination	54.3	2.4	15.1	28.2

图 4 是 F1s 的 XPS 图谱, 从分峰曲线可以看出, F 于 *p*-POD 纤维表面只有一种结合方式, 其结合能为 687.3 eV, 可进一步证明 F 元素是以 C—F 单键形式存在于纤维表面的, 并不是以游离氟^[18]或者 N—F 单键的形式共存.

2.3 氟化处理对 *p*-POD 纤维表面 SEM 表征

既然氟化处理是一种表面处理技术, 除了使材料表面的分子结构发生了一定变化, 势必会对材料的表面形貌结构造成一定的影响. 图 5 为氟化处理前后 *p*-POD 纤维的 SEM 谱图, 图 5(a) 为氟化前的 *p*-POD 纤维的表面形貌, 由于加工条件(湿纺时喷丝孔的剪切摩擦、凝固浴及初生纤维的冲洗等)原因, 纤维表面并不是很光滑, 略显粗糙. 对比图(b), 氟化后 *p*-POD 纤维的表面沟槽及凸起减少, 表面较为平整. 说明表面氟化处理技术

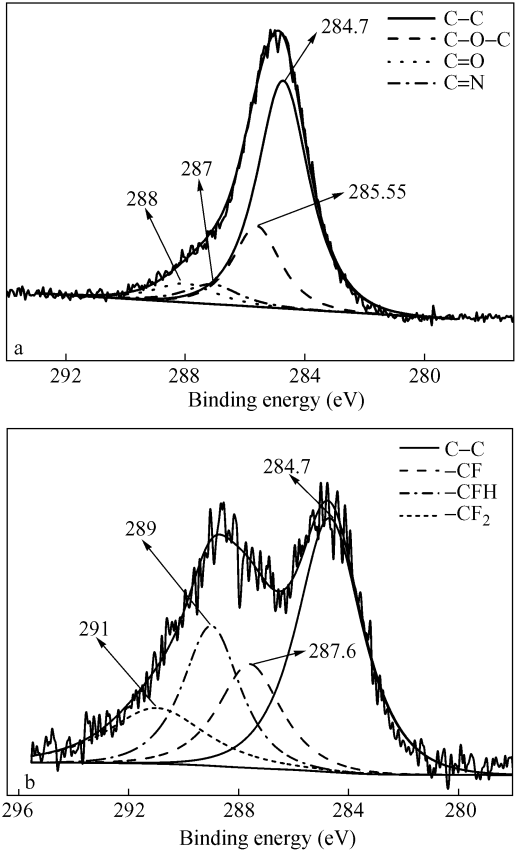


Fig. 3 XPS C1s region for *p*-POD fibers (a) before fluorination and (b) after fluorination

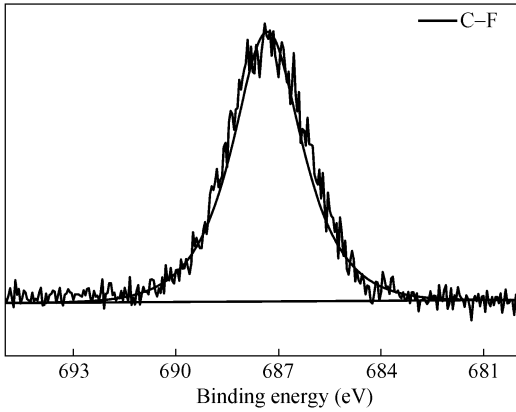


Fig. 4 XPS F1s region for fluorinated *p*-POD fibers

可使 *p*-POD 纤维表面变得均一、光滑、致密, 这是因为 F 原子电负性极强, 原子半径较小(仅略大于 H 原子), 电子云之间相互排斥, 氟化后 *p*-POD 纤维表面生成的为 C—F 单键, 这与 PTFE 的结构特征极为类似, 因此具有类似于 PTFE 表面光滑的特点.

2.4 氟化处理对 *p*-POD 纤维热稳定性影响

前述已有提及, 表面氟化处理技术仅是针对

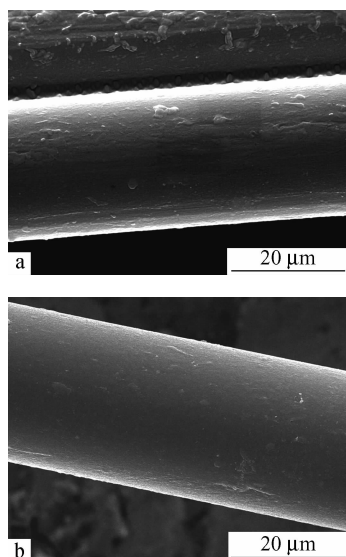


Fig. 5 SEM spectra of *p*-POD fibers (a) before fluorination and (b) after fluorination

制品表面, 处理过后不会对内部分子产生破坏而改变整个材料分子结构. 图 6 为氟化处理前后两种 *p*-POD 纤维的 TG 曲线. 可以看到, 未经氟化处理的 *p*-POD 纤维的热分解温度为 524℃, 对比氟化后纤维的 TG 曲线几乎完全与之重合, 说明经过氟化处理后完全没有影响 *p*-POD 自身所具有的耐高温特性, 而残炭率的略微提高则是因为大量的 F 元素替代了 *p*-POD 纤维表面的 H 元素.

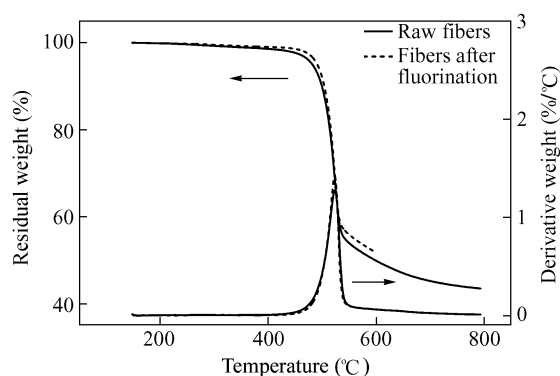


Fig. 6 TG/DTG curves of *p*-POD fibers (solid line: before fluorination, dashed line: after fluorination)

2.5 氟化处理对 *p*-POD 纤维聚集态有序性影响

由于氟气的高反应活性, 氟化后的 *p*-POD 纤维表面分子结构发生了一定的变化, 分子结构的变化在一定程度上会影响高聚物的聚集态结构. 如图 7 谱图 b 所示, 经过氟化处理的 *p*-POD 纤维的 XRD 曲线出峰位置较氟化前没有明显的变化, 仅在 $2\theta = 26^\circ$ 处峰强有略微的提高, 可能是由于氟气与 *p*-POD 纤维表面分子链中的苯环发生了

加成反应, 降低了分子链的刚性, 使分子链运动能力略微增加, 但表面氟化处理毕竟是一种表面处理技术, 对整个材料的内部结构影响甚微.

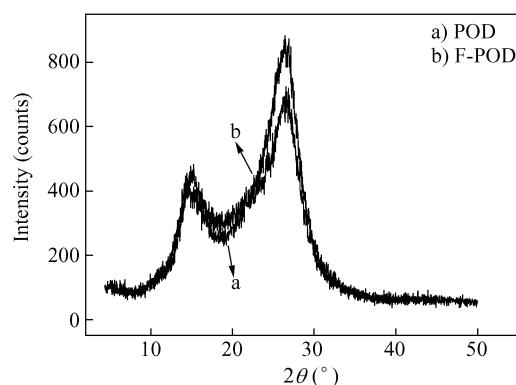


Fig. 7 XRD spectra of *p*-POD fibers (a) before fluorination and (b) after fluorination

2.6 氟化前后 *p*-POD 纤维浸泡在酸溶液中时力学性能变化情况

经过氟化处理的纤维, 对初始力学强度的损失很小(见表 2). 氟化前 *p*-POD 纤维的强度值为 3.2 cN/dtex, 而氟化处理后纤维的初始强度值仍然有 3.1 cN/dtex, 这充分显现出了表面氟化处理技术不影响材料基体力学性能的优越性. 而断裂伸长率从 27.9% 下降到 19.6%, 可能是氟化反应使 *p*-POD 纤维表面发生了交联^[3].

Table 2 Breaking strength and elongation of *p*-POD

	Breaking strength (cN/dtex)	Breaking elongation (%)
Before fluorination	3.2	27.9
After fluorination	3.1	19.6

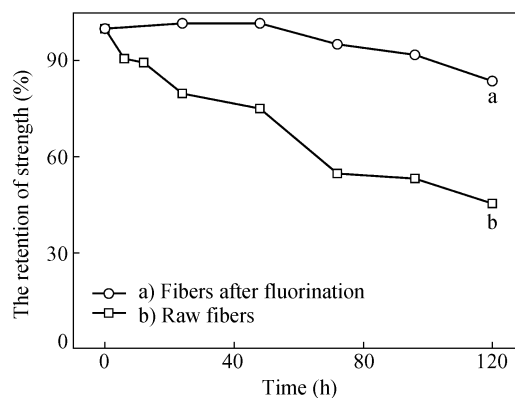


Fig. 8 Mechanical property of *p*-POD fibers in 20% concentration sulfuric acid at room temperature (a) after fluorination and (b) before fluorination

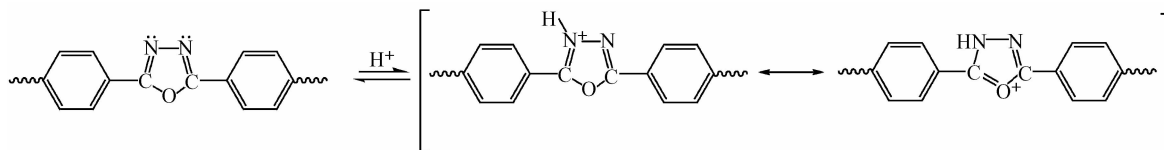
图 8 为 *p*-POD 纤维氟化前后于室温下 20%

稀硫酸溶液中的断裂强力的变化情况. 从力学性能变化曲线看出, 经过氟化处理后明显延缓了 *p*-POD 的老化进程. 浸泡在硫酸溶液中时, 力学性能保留率在初期几乎没有下降; 浸泡到后期, 也仅仅开始出现缓慢下降. 力学性能曲线走势完全不同于未经氟化处理的纤维. 同样经过 120 h 的浸泡后, 氟化处理的 *p*-POD 纤维强力保留率为 84%, 而未经处理的纤维其保留率仅为 45%. 值得指出的是, 这里的酸老化是在高达 20% 的硫酸溶液中进行的加速老化, 可见, 通过氟化处理对 *p*-POD 的耐酸性确实有较好的改善.

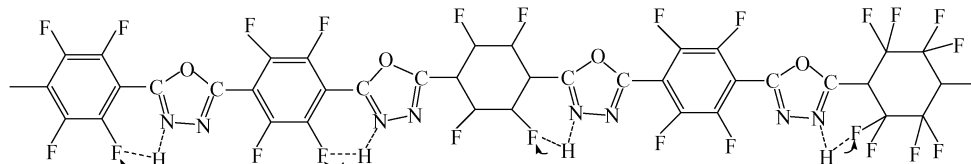
2.7 氟化耐酸性机理推测

p-POD 纤维室温下在酸溶液中发生的质子化现象是导致老化产生的重要原因. 这是由于 *p*-POD 大分子主链上的噁二唑基团, 由于 N 原子具有孤对电子, 导致其具有一定的弱碱性. 当 *p*-POD

浸泡在高浓度酸溶液中时, N 原子可以结合氢离子, 从而发生质子化现象 (示意图 2). *p*-POD 被质子化后, 由于溶剂化作用, 链段运动能力得到一定程度的增强, 长时间浸泡后会发生链段解取向, 从而造成力学性能丧失. 纤维经表面氟化处理, 一方面 N 元素含量骤降, 减少了分子链被质子化的几率. 另一方面虽然 2.3 节中得知氟化后 *p*-POD 纤维表面的致密程度有一定的提高, 对其耐酸性会有一定的改善, 但 *p*-POD 分子链为芳杂环刚性结构, 表面氟化处理又是一种对已成型材料的后处理加工技术, 加之 2.2 节中氟元素含量的分析, 氟化后的 *p*-POD 分子不会完全形成类似于 PTFE 经典的螺旋结构使纤维表面变得完美而没有缺陷, 其耐酸性得到提高的原因可推测为 F 原子与酸液形成了氢键作用 (示意图 3), 一定程度上抑制 *p*-POD 的质子化.



Scheme 2 Protonation of *p*-POD



Scheme 3 Hydrogen bond between acid solution and fluorinated *p*-POD fibers

3 结论

(1) *p*-POD 纤维与氟气较易发生反应, 经氟化处理的 *p*-POD 纤维表面引入大量氟元素. 经过氟化处理的 *p*-POD 纤维表面形成大量的 C—F 键, 氟气与 *p*-POD 不仅发生取代反应, 同时存在加成反应.

(2) 氟化后的 *p*-POD 纤维仍具有优异的热

稳定性, 聚集态有序性有略微的提高.

(3) 在人工加速酸老化条件下, 氟化处理后的 *p*-POD 纤维的耐酸性得到改善, 于室温下 20% 稀硫酸溶液中力学性能保持较好.

(4) 氟化后 *p*-POD 表面 N 原子含量降低, 抑制了溶剂化作用, 纤维表面致密度的提高及 F 原子与酸液形成的氢键, 阻止噁二唑环的质子化, 降低老化速率.

REFERENCES

- 1 Tressaud A, Durand E, Labrugère C, Kharitonov A P, Kharitonova L N. J Fluorine Chem, 2007, 128: 378 ~ 391
- 2 Kharitonov A P, Moskvina Yu L, Teplyakov V V, Le Roux J D. J Fluorine Chem, 1999, 93: 129 ~ 137
- 3 Kharitonov A P. Prog Org Coat, 2008, (61): 192 ~ 204
- 4 Wang Xu (王旭), Liu Xiangyang (刘向阳). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报), 2010, (4): 1 ~ 7
- 5 Yang N C, Chang S, Suh D H. Polymer, 2003, 44: 2143 ~ 2148
- 6 Gomes D, Roeder J, Ponce M L, Nunes S P. J Power Sources, 2008, 175: 49 ~ 59

- 7 Yang N C, Park Y H, Suh D H. *J Polym Sci (Part A)*, 2003, 41: 674 ~ 683
- 8 Janietz S, Anlauf S, Wedel A. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 433 ~ 438
- 9 Huang W, Yu W L, Meng H, Pei J, Li S, Fong Y. *Chem Mater*, 1998, (10): 3340 ~ 3345
- 10 Mansoori Y, Sarvari R, Zamanloo M R, Imanzadeh G H. *Chinese J Polym Sci*, 2010, (28): 21 ~ 28
- 11 Grekov A P, Kornev K A. *Khimiya Geterotsiklicheskich Soedinenii*, 1966, (2): 253 ~ 255
- 12 Lavrenko P N, Okatova O V, Schulz B. *Polym Degrad Stab*, 1998, 61: 473 ~ 479
- 13 Lavrenko P N, Andreeva K A, Schulz B, Okatova O V. *J Therm Anal Calorim*, 2000, 59: 741 ~ 746
- 14 Li Wentao(李文涛), Zhang Zaixing(张再兴), Wu Meng(吴萌), Ye Guangdou(叶光斗), Xu Jianjun(徐建军). *Synthetic Fiber in China (合成纤维)*, 2007, (10): 31 ~ 35
- 15 Chen Yi(陈一), Zhang Peng(张鹏), Wang Xu(王旭), Yang Jin(杨进), Liu Xiangyang(刘向阳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (5): 543 ~ 547
- 16 Dubois M, Guérin K, Giraudet J, Pilichowski J F, Thomas P, Delbé K, Mansot J L, Hamwi A. *Polymer*, 2005, 46: 6736 ~ 6745
- 17 Toit F J du, Sanderson R D. *J Fluorine Chem*, 1999, 98: 107 ~ 114
- 18 Zeng Bing(曾斌), Dang Haijun(党海军), Liu Zhichao(刘志超), Li Hui(李辉), Chen Guangyu(陈广宇). *Materials Review(材料导报)*, 2007, (12): 127 ~ 133

SURFACE FLUORINATION OF POLY(*p*-PHENYLENE-1,3,4-OXADIAZOLE) FIBER

Er-peng Jia¹, Xiao Yang², Xiang-yang Liu¹, Guang-dou Ye¹, Jian-jun Xu¹

(¹ State Key Laboratory of Polymeric Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering/Chemical fiber institute,
Sichuan University, Chengdu 610065)

(² College of Textile and Apparel, Southwest University, Chongqing 400700)

Abstract The surface of poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) (*p*-POD) fiber was fluorinated directly by fluoride (F₂). The results of ATR-infrared spectroscopic analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) show that it can effectively generate chemical reactions between *p*-POD fiber and F₂. A mass of C—F bonds are formed on the macromolecules of fiber surface and the content of F in the form of —CF/C≡O, —CFH and —CF₂ is 28.2%, which indicates that there are not only substitution reactions but also addition reactions between *p*-PODs and F₂. The curves of thermal gravimetric analysis (TGA) show that there is not impact on *p*-POD's resistance to high temperature, while the aggregative structures of the fluorinated *p*-POD fiber are more orderly than those of the original fiber from the wide angle X-ray diffraction pattern. In addition, it takes no change in strength of *p*-POD fiber after fluorination. Under the condition of 20% concentration sulfuric acid which belongs to the artificial accelerated aging test, the retention of strength of fluorinated *p*-POD fiber remains 84% which increases by about 90% compared to that of the original fiber. Thus, the acid resistance of *p*-POD is obviously improved owing to the hydrogen bond formed between F atoms and acid solution which makes the protonation of oxadizoles more harder. Besides, there are compact crosslinking layers formed on the surface of *p*-POD fiber which can slowdown the aging process.

Keywords Poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazoles) fiber, Fluorination, Acid resistance