

熔体温度对聚四氟乙烯结晶形态的影响*

史观一 金禾生 乐俊士

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

用小角光散射、电子显微镜等方法研究了熔体温度对熔融结晶的 PTFE 结晶形态的影响。结果表明,当熔体温度超过 400℃ 时,PTFE 的结晶形态从棒晶逐步向球晶转化,力学性能也随之变坏。DSC 的研究阐明,形态与力学性能的变化是由于大分子的降解,而不是因为熔体中发生了物理转变所致。

我们在研究四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP 共聚物) 的结晶形态时发现,熔融结晶的 FEP 的结晶形态与熔体温度有关^[1]。从熔点以上,310℃ 以下温度冷却结晶时得到无规堆积的晶片,从 320℃ 以上温度冷却得到球晶,从 310—320℃ 温度冷却得到棒晶。进一步的工作阐明^[2],FEP 共聚物熔体在 310—320℃ 之间发生了相变。聚四氟乙烯 (PTFE) 的结晶形态也与熔体温度有关。Bunn^[3] 发现,PTFE 加热到 500℃ 以上,缓慢冷却得到球晶。他认为,在此温度下,PTFE 可能发生了降解。Stein, Kawai 等分别发现,PTFE 熔融结晶时,改变熔体温度及其他条件,可得到二种光学特性的棒晶^[4,5] 和球晶^[6]。从实用观点考虑,PTFE 成型后要在高温烧结,研究熔体温度对 PTFE 结晶形态及力学性能的影响,有助于控制制品的质量。为此,我们用激光小角光散射 (SALS)、电子显微镜系统研究了 PTFE 结晶形态随熔体温度的变化,并用差示扫描量热仪 (DSC) 测定了其结晶性质及分子量的变化。

实 验 部 分

聚四氟乙烯乳液由本所实验厂合成,含固量约 20%,稀释后浇铸在玻片上,干燥后形成薄膜,在试验温度 (345—500℃) 烧结 10 分钟,以 5℃/分冷却至室温得试验用薄膜样品,厚度约 5μ。用激光小角光散射仪 (化学所制造) 观察试样的散射图象。同时观察进口 PTFE 乳液。电子显微镜用试样按上法制成薄膜后再经二级碳复型、铬投影 (投影角 25°),采用 Akashi TRS-50 型透射电镜观察,或薄膜经蒸金后用新跃仪表厂 SMDX-1 型扫描电镜观察。结晶曲线及结晶热用 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热仪测量。

结 果 和 讨 论

我们用 SALS 研究了熔融结晶的 PTFE 的结晶形态。改变熔体温度,可得到三种

* 本文曾在中国航空学会 1981 年非金属材料会议上宣读。本刊于 1981 年 12 月 8 日收到。

不同的结晶形态。加热到 345—400℃, 然后以 5℃/分冷却至室温, 它的 H_v 散射图象呈正十字形, 属于典型棒晶的散射, 如图 1a、b。当温度超过 400℃ 时, 散射花样缩小, 形成四叶瓣图象, 但最大强度仍在 $\mu = 0$ 及 90° 方向, 如图 1c。此花样与 Stein^[6] 得到的晶片光轴方向与球晶半径方向成 45° 的球晶花样相同, 但在正交偏光显微镜下观察, 未见有与偏振片方向斜交 45° 角的 Maltese 十字的球晶存在。温度升高到 455℃, 开始形成球

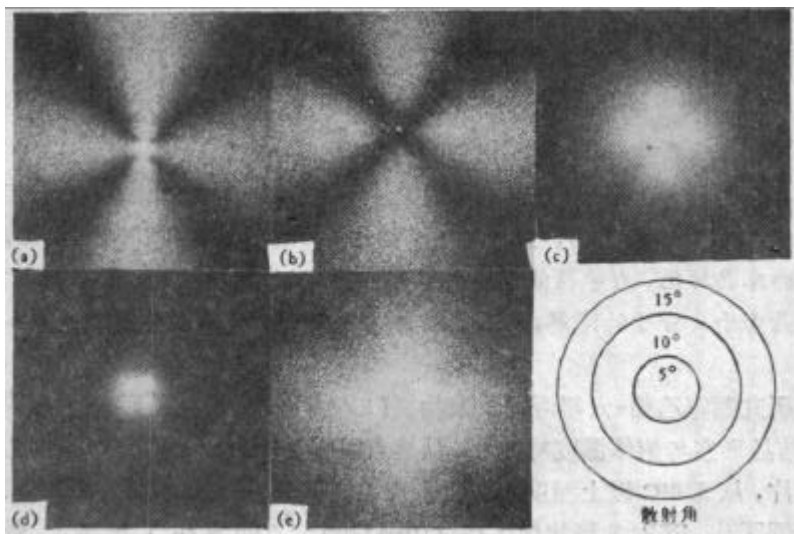


图 1 经不同温度热处理的聚四氟乙烯的小角光散射 H_v 图象

a. 345℃; b. 400℃; c. 430—450℃; d. 455—480℃;
e. 455—480℃ 拍摄时增加曝光时间

晶, 除了在 H_v 图上出现 $\mu = \pm 45^\circ$ 的小四叶瓣花样外(图 1d), 在大的散射角处还可见到 $\mu = 0$ 及 90° 方位上的散射光(图 1e)。Kawai^[7] 等曾为这种双重散射图象的形成提出

了一种模型, 认为这是由于球晶内部的径向无序性所引起的, 球晶中各向异性小单元在半径方向上有间断的一维相关的排列。PTFE 经高温处理后形成的球晶在正交偏光显微镜下可见到一般高分子球晶所具有的 Maltese 十字(图 2)。当 PTFE 在 500℃ 以上温度热处理时, 样品明显碳化, 观察不到 H_v 图象。用进口乳液作试验, 也得到相同的结果。

为了更好地表征这三种类型的结晶形态, 我们还用电显微镜观察其自由表面(图 3)。与 SALS 的正十字 H_v 图象对应的电子显微照片如图 3a、b。图中可见, 它们是由许多杂乱排列的二头尖、中间稍粗的棒晶组成, 棒晶的大小

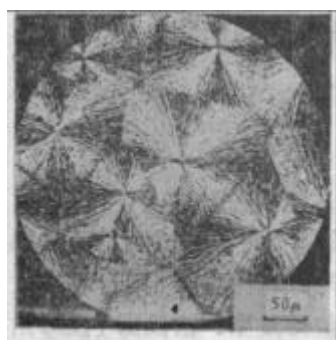


图 2 PTFE 球晶的偏光显微镜摄影, 465℃ 处理

比较均匀, 长度约 $1-2\mu$, 宽度约 $0.2-0.3\mu$ 。随着温度增高到 400℃ 以上, 棒晶开始发展成细而长的纤丝, 起初纤丝之间的排列也是杂乱的, 随着温度继续升高, 纤丝发展成束状、叶脉式结构, 并有结球的倾向, 最后形成了球晶。扫描电镜的照片(图 4)可清楚地看到在 450℃ 处理的试样中除了束状、叶脉状的纤丝结构, 还有许多由纵横交错的纤丝围绕而成的球状结构, 它们之间的界面不明显, 这可能就是 Stein 所得到的光轴与球晶径向成 45°

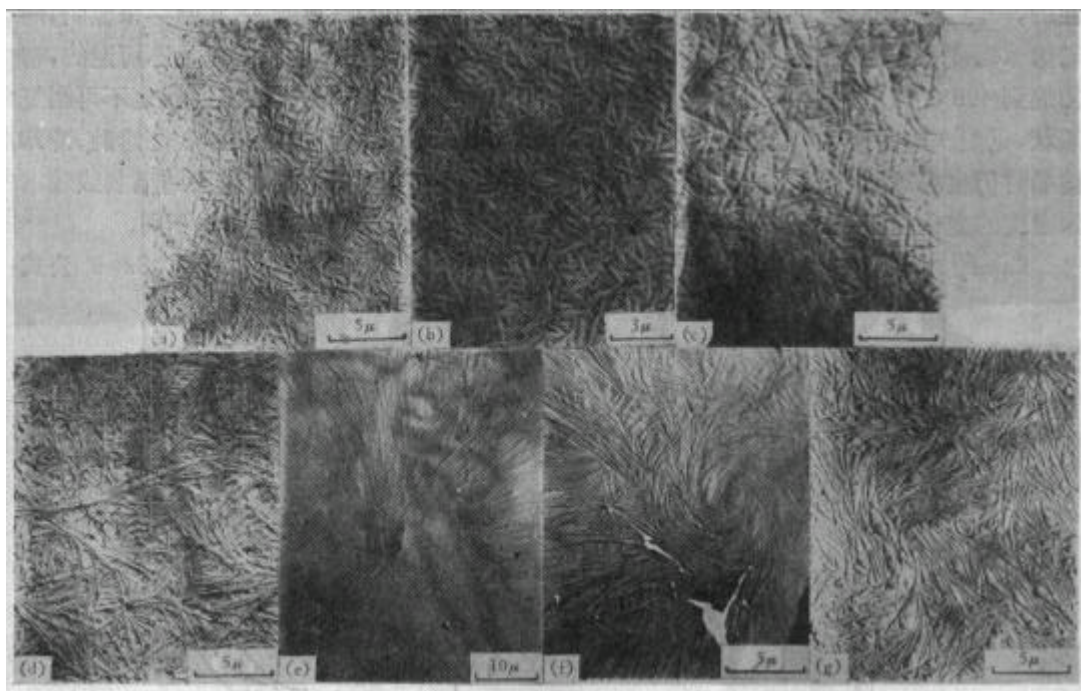


图3 不同温度下处理的聚四氟乙烯薄膜的自由表面形态(二级复型, 铬投影)

热处理温度及冷却速度分别为: a. 345℃, 5℃/分; b. 400℃, 5℃/分; c. 430℃, 5℃/分; d. 450℃, 5℃/分; e. 465℃, 5℃/分; f. 465℃, 5℃/分; g. 480℃, 急冷。

的球晶, 但由于热处理条件不同, 我们得到的这种球晶较小, 尚不能在偏光显微镜下观察到。经 455℃ 以上温度处理的 PTFE 球晶有二种类型, 大多数球晶具有放射状结构, 它是由许多自中心向外生长的纤丝构成(图 3e、图 4b); 另有少数球晶的中心呈漩涡状结构(图 3f)。这种经高温处理后形成的球晶界面比较清晰。在生成球晶的热处理温度下, 快速冷却时, 由于结晶速度快, 晶核多, 形成了相当于较低熔体温度下生成的束状或叶脉状结构(图 3g), 其小角光散射 H_v 图象也与图 1c 相似。

上述结晶形态的变化是由于熔体中发生了相变还是由于聚合物本身的化学降解, 是我们感兴趣的问题。在前一种情况下, 变化是可逆的, 如同在 FEP 共聚物中, 当冷却速度一定时, 形态只与熔体温度有关, 而与以前的热历史无关。在后一种情况下, 变化是永久

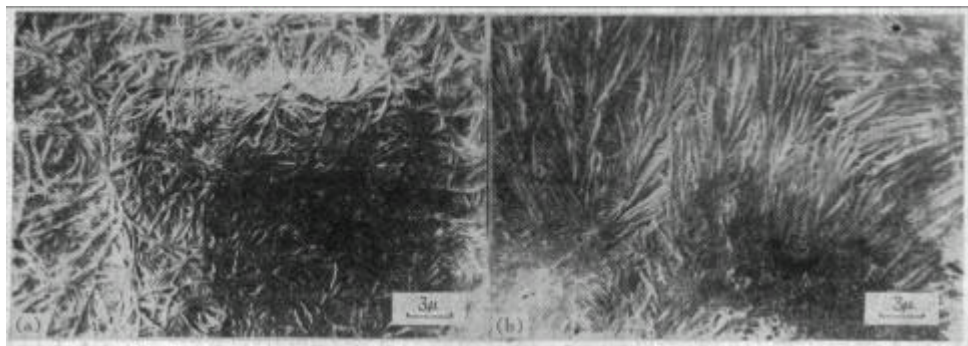


图4 聚四氟乙烯薄膜自由表面形态 (SEM)

热处理温度: a. 450℃; b. 465℃。

性的,一旦加热到高温后,再在原条件下结晶也得不到原先的结晶形态.实验结果显明,随着熔体温度的升高,结晶峰面积增大,并移向低温,如图 5 所示.这种变化是不可逆的,曾加热到 400℃ 以上的试样,冷却后再加热到 400℃ 以下熔融结晶,其结晶曲线也不再回复原状,见图 5 中曲线 4. 同样,已经高温加热形成球晶的试样,再加热到 360℃ 熔融,冷却结晶时仍生成球晶,而不是棒晶. 这些结果说明,在 PTFE 中,结晶形态与结晶曲线随熔体温度的变化是由于大分子的降解,而不是由于物理转变,与 FEP 共聚物不同.

Suwa^[8] 发现, DSC 测得的结晶热 ΔH_c 与 PTFE 的 $\bar{M}_n$ 有关. 根据 Suwa 公式

$$\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16}$$

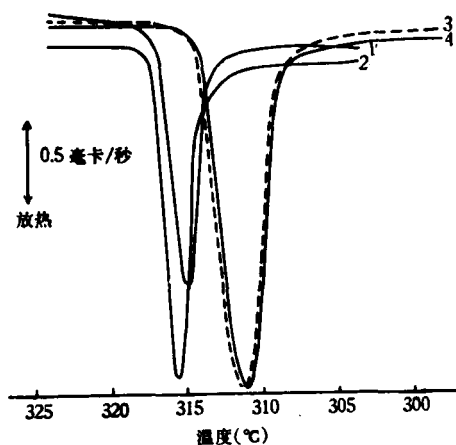


图 5 PTFE 的降温结晶曲线
降温速度: 5℃/分; 熔体温度; 1.360℃; 2.400℃;
3.470℃; 4.曾加热到 470℃,冷却后再加热到 360℃.

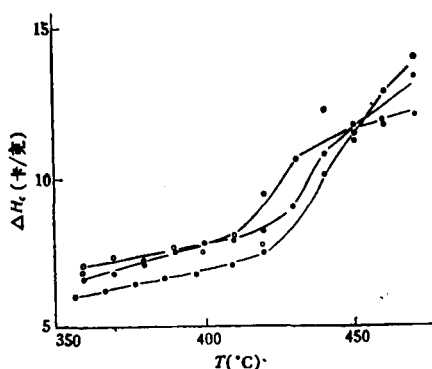


图 6 PTFE 的结晶热随热处理温度的变化
○ CD-1; ● 进口乳液; ◐ 国产乳液

来估计 PTFE 经受高温处理后分子量的变化. 我们在 350—480℃ 的温度区间内研究 PTFE 受热 10 分钟后 ΔH_c 的变化, 结果见图 6. 从图中可知, PTFE 经 360—370℃ 加热 10 分钟后 ΔH_c 上升, 说明其分子量已开始下降, 在 420℃ 以前降解较慢, 从 420℃ 开始, 分子量剧烈下降. 我们发现 PTFE 经高温处理, 分子量下降到 3、4 万时就形成球晶. 这与文献报道的一致, 文献报道, PTFE 经辐照后, 分子量降低导致生成球晶^[9]. 我们同时用进口乳液及 Fluon CD-1 进行试验, 结果均类似.

Sperati^[10] 指出, PTFE 的抗张强度与分子量有关. PTFE 经高温热处理后分子量下降必然导致其力学强度的降低. 我们将 PTFE 乳液凝聚后压成 2mm 厚的板, 在 345℃—465℃ 的范围内烧结 1 小时, 然后冷却到室温, 再测定其强度及伸长率, 数据见表 1. 从表 1 可知, 在 400℃ 以下, 随热处理温度的升高, 力学性能变化不大; 而高于 400℃, 则随温度的上升, 抗张强度急剧下降. 其规律性与图 6 相似.

总之, 我们的实验说明, PTFE 的结晶形态随熔体温度的变化是由于化学降解, 而不是由于物理转变, 决定 PTFE 结晶形态的主要因素是分子量, 分子量高于数十万的形成棒晶, 分子量低于数万的易形成球晶. 从结晶热估计得到的分子量数据表明, PTFE 在烧结成型温度(380℃)以下就已开始了降解, 因此, 为了控制制品的质量, 精确控制其烧结

表 1 烧结温度对聚四氟乙烯力学性能的影响

烧结温度(°C)	抗张强度 (kg/cm ²)	断裂伸长率(%)
345	287	617
380	295	460
400	298	718
430	144	729
465	136	61

温度和时间是十分必要的。

参 考 文 献

- [1] 史观一、张国光、乐俊士, 高分子通讯, 1981, (5), 355.
- [2] 史观一、乐俊士, 科学通报, 1982, (3), 168.
- [3] Bunn, C. W., Cobbold, A. J., Palmen, R. P., *J. Polym. Sci.*, 1958, 28, 365.
- [4] Rhodes, M. B., Stein, R. S., *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 4903.
- [5] Hashimoto, T., Murakami, Y., Kawai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 1613.
- [6] Rhodes, M. B., Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Part B*, 1963, 1, 663.
- [7] Hashimoto, T., Murakami, Y., Okamori, Y., Kawai, H., *Polym. J.*, 1974, 6, 554.
- [8] Suwa, T., Takekisa, M., Machi, S., *J., Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 3253.
- [9] Gall, M. J., *Polymer*, 1974, 15, 272.
- [10] Sperati, C. A., Starkweather, H. W., *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.*, 1961, 2, 465—495.

INFLUENCE OF THE MELT TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Shi Guanyi, Jing Hesheng and Yue Junshi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The influence of the melt temperature on the crystalline morphology of polytetrafluoroethylene was studied by Small Angle Light Scattering and Electron Microscope techniques. When PTFE was melt-crystallized from temperature below 400°C under slow cooling rate, the rodlike morphology was obtained; when it was crystallized from temperature above 455°C, the spherulitic morphology was formed. From the intermediate temperature range, the formed sheaflike morphology can be viewed under electron microscope. The DSC study shows that the change of morphology with melt temperature is due to chain scission of macromolecules. The decrease of molecular weight of PTFE with heat-treat temperature was estimated by the measurement of heat of crystallization using Suwa's relation and the deterioration of mechanical property with the increase of heat-treat temperature was also noticed.