

氟塑料-30的辐射交联*

罗云霞 庞福成 孙家珍

(中国科学院吉林应用化学研究所)

摘 要

F-30—乙烯和三氟氯乙烯的一种交替共聚物，它在一定的条件下容易辐射交联。交联后的F-30其力学性能有显著提高。

关于F-30的分子量测定，还没有报道。我们利用Flory的弹性理论，在熔点以上测定了F-30的应力-应变曲线，计算得交联G值为1.4，根据Charlesby-Pinner关系式我们得到F-30的凝胶化剂量为1.6兆拉特，并由所得数据估算出F-30的重均分子量为 2.1×10^5 。

氟塑料-30是乙烯和三氟氯乙烯交替的共聚物，通常叫做F-30。它是近年来研制成功的一种新型含氟高聚物^[1,2]，由于它具有优良的电绝缘性能和机械性能，并在直接的火焰中不燃烧，不熔融滴落而是碳化。它的耐辐射性能在含氟塑料中尤为突出。因此问世以来，很快成为航空工业，电子工业以及原子能工业中应用的优良电线电缆用绝缘材料。

但由于F-30熔点较低(230~250℃)满足不了高温使用的要求。而提高工作温度的一个重要途径是使此高分子材料进行交联。关于F-30辐射交联的研究报导至今尚少。均聚三氟氯乙烯是人们熟知的辐射裂解型含氟高聚物，在它们的链结构中引入乙烯结构单元后，增加了链的柔软性，就有可能改变F-30的辐射裂解行为而成为辐射交联型聚合物。过去的工作表明^[3]，在一定条件下，在玻璃化温度以上或接近熔点的温度下，可以使辐射裂解为主导的效应变成以辐射交联为主导的效应。我们在室温和远离F-30熔点以下、玻璃化温度以上的150℃进行辐照，观察此共聚物的辐射效应及其结构性能的影响。目的是改善其高温性能，提高使用温度至200℃；另一方面，通过不同条件下的辐照，以了解F-30的一些辐射交联的基本规律。

实 验 部 分

试片的制备和辐照 将F-30粉料(M1~5)干燥后，在油压机上于235~240℃，压力100公斤/厘米²压制成约1毫米厚的薄片和0.2毫米左右的薄膜。在氮气和真空(2×10^{-2} 托)下于150℃进行 $C^{60}\gamma$ -射线辐照。

凝胶含量的测定 准确称量0.2克左右切碎的样品，在氮气保护下用氟氯油(沸点220℃)热抽提48小时，再用丙酮抽提洗涤，烘干恒重称量。

* 本文曾在1980年4月中国化学会高分子学术会议上宣读。本刊于1981年1月2日收到。

熔点以上应力-应变曲线的测定 在 DL-1000B 型电子拉力机上, 于 240°C 恒温下, 用拉速 50 毫米/分, 纸速 60 毫米/分进行测定。

室温和高温抗张强度及伸长率的测定 在 DL-1000B 型电子拉力机上, 分别在 18°C ± 2°C 和 200°C, 拉速 250 毫米/分, 纸速 120 毫米/分进行测定。

热机械曲线测定 用拉伸法, 负荷 4.6 公斤/厘米², 在 2.6°C/分升温速度下进行测定。

其它还测定了密度, 并用扫描电子显微镜, 激光光散射, 差热分析等方法研究了辐射交联前后 F-30 的结构和性能。

结 果 和 讨 论

1. 溶解性能的变化 未经辐照的试样, 用氟氯油抽提后, 全部溶解无凝胶存在。当辐照超过一定剂量 (2 × 10⁶ 拉特) 后, 试样的溶解性能明显的降低并生成凝胶。此凝胶量

随剂量的增加而增加, 如图 1 所示。这是一些典型的 S 型曲线, 即在开始阶段——凝胶点以前, 尽管剂量增加, 却无凝胶生成; 一旦剂量超过凝胶化剂量, 凝胶量就急剧增加, 然后又随剂量增加而减慢, 并趋近于极限值。这正是一般高聚物辐射交联时所具有的特征, 也是无规交联理论预期的结果。该凝胶—剂量曲线定性地说明了交联结构的形成。下面我们定量地来考察 F-30 的交联效应。

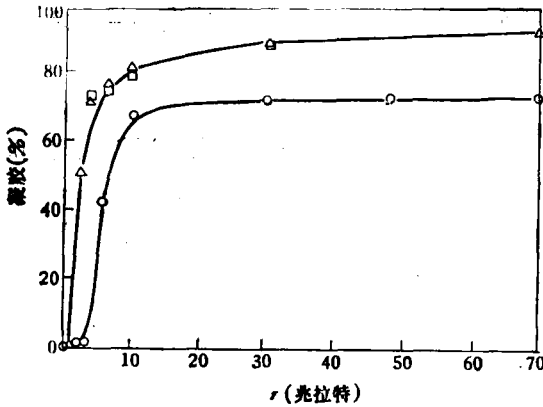


图 1 凝胶量与剂量的关系曲线

随剂量的增加而增加, 如图 1 所示。下面我们定量地来考察 F-30 的交联效应。

50 年代末 Charlesby-Pinner^[4] 根据概论推导了高聚物辐射交联过程中, 溶

胶分数和辐照剂量的关系式, 式 (1)。但是对某些高聚物 (如聚乙烯) 线性不够好。

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1 r} \quad (1)$$

式中 S—溶胶分数; r—辐照剂量, 兆拉特; p₀—断裂密度; q₀—交联密度; u₁—数均聚合度。

70 年代末陈欣方、刘克静、唐敦庆^[5] 根据聚乙烯辐射交联的实验结果, 推导出相应的关系式, 式 (2)。

$$r(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{\alpha'_0}{q_0} \sqrt{r} \quad (2)$$

式中 α'₀ 为常数, 其它符号同式 (1)。他们发现用式 (2) 处理聚乙烯有较好的线性。为了观察二种关系式对各种聚合物的适用性, 我们用式 (1) 和式 (2) 分别处理了 F-30 辐射交联的实验结果得图 2 和图 3。

可以看出, 用 (2) 式处理我们的实验结果不够理想; 而用 (1) 式处理 S + √S 与 1/r 成较好的线性关系。直线之截距 $\frac{p_0}{q_0} = 0.3$, 即断裂密度与交联密度之比值为 0.3。

由此值表明，F-30 在真空条件下于 150℃ 辐照，交联和裂解同时发生。但很明显，交联反应是占优势的，它的速度是裂解反应的三倍，这和三氟氯乙烯均聚物 (F-3) 不同。F-3 无论在真空或其它气氛中，以及从低温到高温的一个较宽温度范围内进行辐

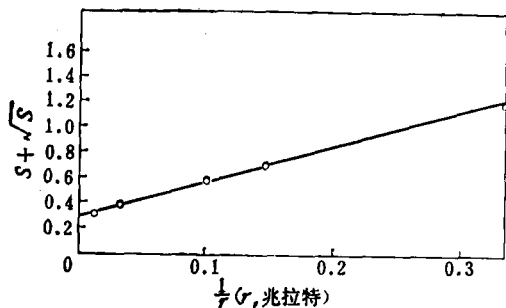


图 2 F-30 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/r$ 的关系曲线

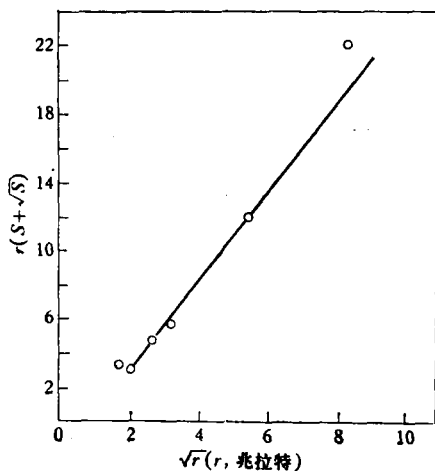


图 3 F-30 的 $r(S + \sqrt{S})$ 与 \sqrt{r} 的关系曲线

照，都是裂解占优势^[6]。显然，由于在聚三氟氯乙烯的分子链结构中引入乙烯结构单元后，使它在射线作用下产生的效应发生变化，成为类似于聚乙烯的辐射效应。

由图 2 中直线的斜率求得 F-30 的凝胶化剂量：

$$S + \sqrt{S} = 0.3 + \frac{1}{q_0 \omega_1} \cdot \frac{1}{r}$$

$$(S + \sqrt{S}) - 0.3 = \tan \alpha \cdot \frac{1}{r}$$

$$r_{\text{凝胶}} = 1.6 (\text{兆拉特})$$

在我们实验中，剂量 1.5×10^6 拉特的试样，凝胶量小于 $\frac{1}{100}$ ，而剂量超过 2×10^6 拉特，凝胶量便显著增加，这与计算所得凝胶化剂量之值 1.6 兆拉特较为相符。

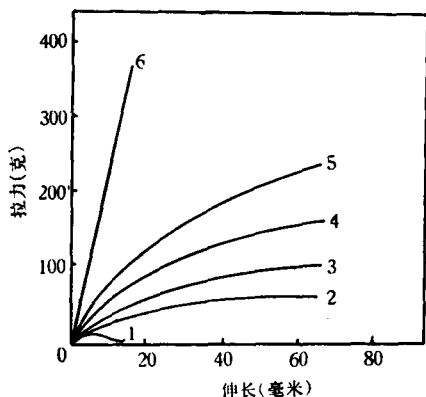


图 4 240℃ 时不同辐照剂量 F-30 的应力-应变曲线

1—未辐照 2— 4×10^6 拉特 3— 7×10^6 拉特
4— 1×10^7 拉特 5— 3×10^7 拉特 6— 7×10^7 拉特

2. 熔点以上的应力-应变曲线 F-30 是一种结晶型高聚物，为了消除结晶对应力-应变性能的影响，我们在其熔点以上的 240℃ 测定应力-应变关系。图 4 是一组不同辐照剂量的 F-30 应力-应变关系曲线，从图可看出，未辐照试样在此测试条件下，仍保留有一定模量。

根据 Flory, Tames^[7] 等关于交联对于弹性的效应的理论，在恒定温度下外加应力与伸长有如下关系：

$$f = \frac{dF}{de} = -T \frac{ds}{de} = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (3)$$

$$\therefore M_c = \omega/q_0$$

$$\therefore f = \rho RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) q/\omega \quad (q = q_0 r)$$

$$\begin{aligned}
 &= \rho RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) q_0 \gamma / \omega \\
 &= 2.08 \times 10^{-6} \rho RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \gamma G_{(交联)} \tag{4}
 \end{aligned}$$

式中 γ —吸收剂量(兆拉特); α —相对伸长 l/l_0 ; ρ —试样密度; R —气体常数; T —绝对温度; f —单位面积试样所承受的外应力。按照式(3), f 与 $\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$ 成正比关系。现将实验所得到的一组应力-应变曲线中各对应的 f 值与 $\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$ 值作图, 的确得到一组斜率不同的直线, 如图 5 所示。由各直线斜率求得弹性模量 E , 它与剂量的关系如图 6 所示为一直线, 说明弹性模量 E 与辐照剂量成正比关系。这些结果都与 Flory 等的弹性理论很相符合。在图 6 中直线不通过 0 点, 这是由于未辐照交联的 F-30 试样, 在我们的实验条件下, 在 240°C 恒温下仍表现有一定模量, 图 4 的实验曲线已清楚地表明了这点。

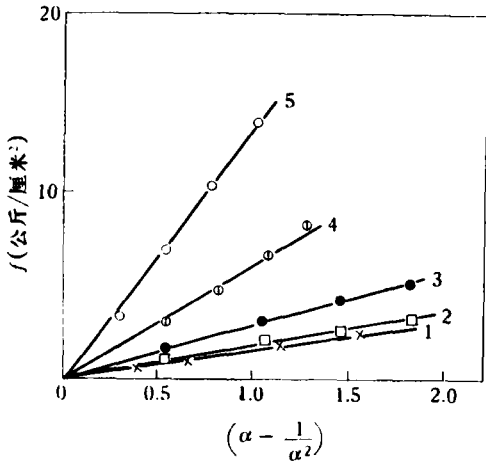


图 5 不同剂量 F-30 在 240°C 时的 $f - \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$ 关系曲线

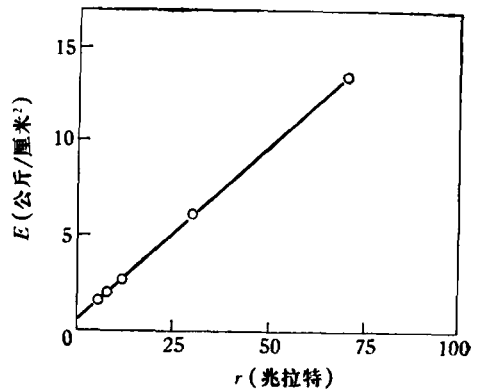


图 6 F-30 在 240°C 时的弹性模量与剂量的关系曲线

现按照关系式(4)并根据实验结果就可以求得 G 值。

$$G = \frac{\frac{f}{\alpha - \frac{1}{\alpha^2}}}{2.08 \times 10^{-6} \rho RT \gamma} = 1.4$$

3. 分子量的估算 对于 F-30 来说, 目前仅用熔融指数来相对地表明其分子量大小。我们根据凝胶测定中求得的凝胶化剂量 $\gamma_{凝胶}$, 从 Flory 弹性理论求得的 G 值, 利用下式可估算重均分子量 $M_w^{[6]}$:

$$\begin{aligned}
 M_w \cdot \gamma_{凝胶} &= 0.48 \times 10^6 / G \\
 M_w &= \frac{0.48 \times 10^6}{G \cdot \gamma_{凝胶}} = 2.1 \times 10^5
 \end{aligned}$$

这就为寻求 F-30 分子量数据提供了一个途径。

4. 热机械曲线结果 图 7 为几种不同剂量的 F-30 之热机械曲线。显然, 未辐照的试样和低剂量辐照的试样, 当温度达到其熔点时, 便转为粘流态, 致使样品当温度超过其熔点便迅速粘流。而辐照剂量较大的试样, 如交联达到一定程度, 则当温度超过上述熔点时, 虽也出现突然的转折, 但并不发生粘流。而是高于转折点后出现似橡胶的高弹区, 出现第二个转折点, 同时第一个转折点有向低温移动的趋势。显然, 射线对 F-30 产生了两种作用, 一是对结晶的破坏, 致使熔点随辐照剂量的增加而略有降低。另一种作用是使它发生交联形成网状结构, 提高 F-30 的高温力学性能, 使它在负荷下的断裂温度随剂量的增加而升高 (见表 1)。

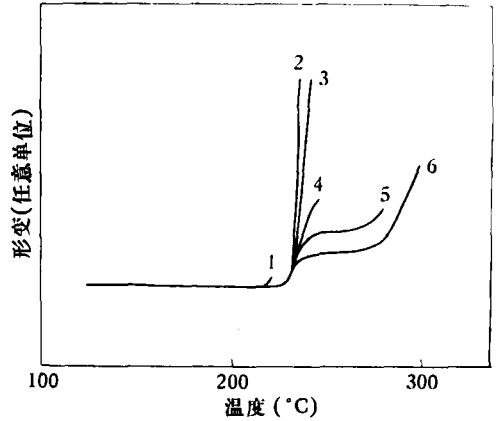


图 7 不同剂量 F-30 的热机械曲线

表 1 不同剂量 F-30 的熔点和断裂温度

剂 量 (拉 特)	T_m (°C)		$T_{断}$ (°C)
	热机械曲线	差热分析	
0	—	223	219
4×10^6	230	221	247
7×10^6	229	220	271
1×10^7	228	220	245
3×10^7	224	219	300
7×10^7	220	208	340

5. 高温强度和伸长率 表 2 所列为 F-30 的高温 (200°C) 和室温的强度和伸长率。未辐照的试样在 200°C 时仅有 10 公斤/厘米²多的强度, 伸长率也低, 仅有 30~40%。辐照后的试样在 200°C 时的强度可达 40 公斤/厘米²以上, 甚至高达 80 公斤/厘米²以上。比未辐照试样提高三倍甚至七倍, 伸长率提高达 10 倍以上。这种高温性能的明显提高, 显然是由于 F-30 经受辐照后形成网状结构的结果。

图 8 是 200°C 时的强度、伸长率与辐照剂量的关系曲线。在 7×10^7 拉特剂量范围内, 强度随剂量一直上升, 而伸长率却有一极大值。这是由于随辐照剂量的增加, 交联密度逐渐增大, 即单位面积内的交联键增多, 所以强度随着剂量单调地增大。对伸长率来讲, 交联的贡献就不同了。当交联密度不大时, 聚合物的分子量虽有增大, 但分子链的运动并没有受到限制, 反而由于分子量的增大, 强度增高而使其伸长率增大; 但当交联密度很大时, 由于分子链运动受阻, 拉伸时使伸长率降低, 所以随辐照剂量的增加在较低剂量区域出现一极大值。而剂量继续增加时伸长率又降低。

从上述高温力学性能的测试结果看来, 经辐照交联的 F-30, 在 200°C 时的强度和伸长率已经达到相当于 205°C 下能长期使用的 F-46 水平 (见表 3)。对于 F-30 来说, 无疑辐

表 2 不同剂量 F-30 室温和 200°C 的强度及伸长率

剂量(拉特)	200°C		室 温	
	强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)	强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)
0	13	37	486	309
1×10 ⁶	16	24	486	319
2×10 ⁶	18	49	460	324
3×10 ⁶	17	194	527	307
4×10 ⁶	33	679	453	298
7×10 ⁶	44	660	430	268
1×10 ⁷	43	377	452	224
3×10 ⁷	44	120	460	161
7×10 ⁷	85	132	479	72

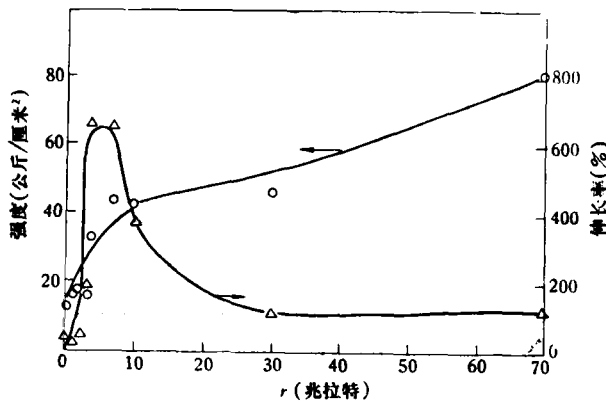


图 8 F-30 在 200°C 时的抗张强度、伸长率与剂量的关系曲线

表 3 F-30 与 F-46 在 200°C 时强度和伸长率

试 样	强度(公斤/厘米 ²)	伸 长 率 (%)
F-30 ^{1*} (未辐照)	30	50
F-30 ^{2*} (未辐照)	13	37
F-46 (未辐照)	38	252
F-30 ^{1*} (7.5×10 ⁶ 拉特)	67	327
F-30 ^{1*} (3.0×10 ⁷ 拉特)	79	162
F-30 ^{2*} (7×10 ⁶ 拉特)	44	660
F-46 (7×10 ⁶ 拉特)	53	528

照交联可以改善其高温性能,提高其工作温度。

6. 结构—形态的变化 由 F-30 x-衍射结果看出,其结晶结构既不同于 F-3,又不同于聚乙烯,而从密度测定结果得出随辐照剂量增加,密度趋向于降低(见表 4)。这和差热分析及热机械曲线测定中熔点随辐照剂量增加而降低是一致的,都说明结晶度随辐照剂量的增加而降低。这和辐照聚乙烯类结晶聚合物相类似。结果指出,聚三氟氯乙烯存在棒状结构,stein 认为是较球晶更不完善的结晶结构^[9]。仅仅在 150°C 退火的 F-30 试样,(见图 9),在 45° 上出现不强的四叶瓣,表明有球晶结构。在 150°C 辐照的试样,如图 9

表 4 F-30 经不同剂量辐照后密度的变化

试 样	密 度
未辐照试样	1.69
2×10^6 拉特	1.66
4×10^6 拉特	1.65
7×10^6 拉特	1.65
1×10^7 拉特	1.66
3×10^7 拉特	1.65
7×10^7 拉特	1.62

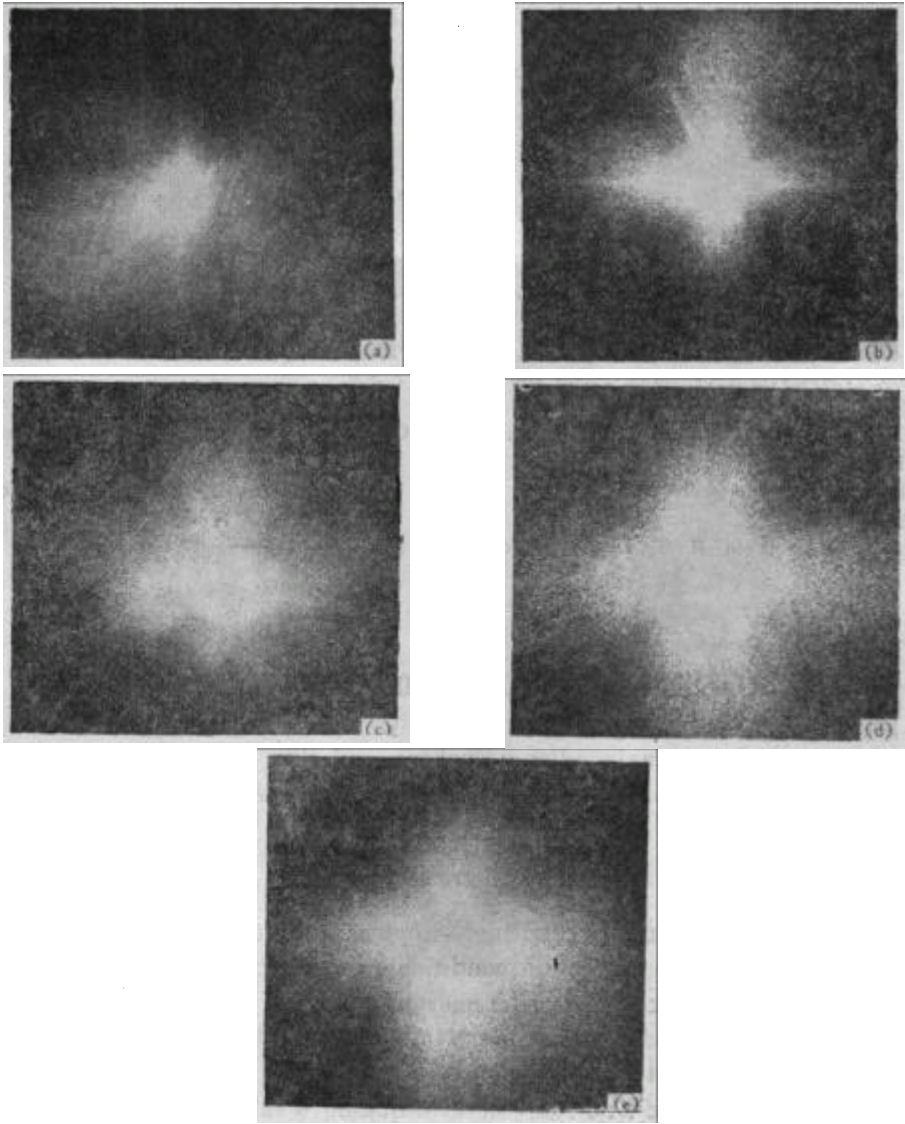


图 9 F-30 的激光光散射 Hv 图

a—150°C 退火, 未辐照样品; b—150°C 真空辐照 4×10^6 拉特;
 c—150°C 真空辐照 7×10^6 拉特; d—150°C 真空辐照 1×10^7
 拉特; e—150°C 真空辐照 3×10^7 拉特。

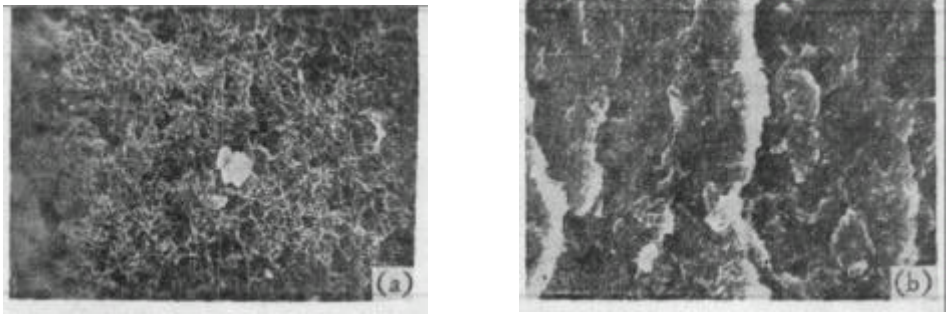


图 10 F-30 的电子显微镜图。a-未辐照样品；b-辐照样品。

所示。随着辐照剂量的增加，交联逐步增加，形成棒状结构。图 10 是交联前后 F-30 的电镜图片，表明其结构有了明显的变化。

参 考 文 献

- [1] *Mod. Plast. Int.*, 1(10), 36(1971).
- [2] *Chemiker-Ztg*, 96(2), 100—104 (1972).
- [3] 孙家珍, 朱相林, 张月芳, F-46 辐射交联, 未发表工作。
- [4] Charlesby, A., "Atomic Radiation and Polymers" Chapter 9 and Chapter 13 Pergamon Press, OXFORD LODON New York, Paris (1960).
- [5] 陈欣方、刘克静、唐放庆, 吉林大学学报 No. 4, 39(1977).
- [6] 孙家珍、罗云霞, 未发表工作。
- [7] Flory, J., "Principles of polymer chemistry", Cornell University, Press Ithaca, New York (1953).
- [8] Charlesby, A., "Atomic Radiation and Polymers" Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris (1960).
- [9] Adans, G. C., Stein, R. S., *J. Polym. Sci.*, 4-2, 1(1), 31—61(1968).

CROSSLINKING OF F-30 BY RADIATION

Luo Yunxia, Pang Fucheng and Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

F-30 — Copolymer of chlorotrifluoro-ethylene and ethylene is an alternative copolymer. Irradiated F-30 at certain condition it crosslinks readily. After crosslinking its mechanical properties are improved remarkably.

The molecular weight of F-30 has not been reported before. By using Flory's theory of elasticity, we determine the stress-strain curve of F-30 at the temperature above its melting point and find out the crosslinking ν value to be 1.4. On the basis of Charlesby-Pinner relationship we find out the dose of gelation (R_{gel}) of crosslinked F-30 to be R_{gel} 1.6 Mrad. From the obtained data, we can calculate the weight average molecular weight of F-30 to be about 2.1×10^5 .