

聚全氟乙丙烯的转变*

李树忠 张芬玉 许观藩

(中国科学院长春应用化学研究所)

聚全氟乙丙烯(Fs-46)是四氟乙烯(TFE)与六氟丙烯(HFP)的共聚物。McCrum^[1]用扭摆法测得 α 和 β 转变与HFP含量有关。Eby等^[2]用超声波法发现 γ 松弛也与HFP含量有关。

本文用动态力学法发现HFP含量对 α 、 β 、 γ 转变都有影响。用介电方法得到了 α 、 γ 、 δ 三个转变峰。 δ 峰属于端基运动,Eby等^[2]认为是一 CF_2H 基运动;我们从红外光谱图中检测到 $-\text{COOH}$ 基的存在,认为与 $-\text{COOH}$ 基运动也有关。

实 验 部 分

1. 试样的制备

将Fs-46颗粒料在平板油压机上压成所需要的薄片(压片温度 $340 \pm 5^\circ\text{C}$,表压50公斤/厘米²)。然后将片状样品放在烘箱中,于 $200 \pm 2^\circ\text{C}$ 时退火2小时。实验所用的试样和丙烯含量在图表中说明。

2. 测试方法

动态力学性能测试:将薄片试样切成 35×3 毫米的长条试样,在日本制DDV-IIIC型直读式粘弹谱仪上,在固定频率(除注明者外均为3.5Hz)下,以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速率测量。

介电性能的测量是用日本安藤电气株式会社生产的TR-10C型介电损耗测量装置测量的。测量采用三电极系统,有效电极直径为38毫米。为了使样品和电极之间接触良好,需要制备辅助电极,我们采用真空镀膜法,将银喷到样品表面作为辅助电极。

结 果 与 讨 论

1. 全氟丙烯(HFP)含量对Fs-46力学转变的影响

我们做了HFP含量为2、11.9、14.6、19.2%(重量%)和市售的聚四氟乙烯薄膜等五种试样,发现随着HFP含量增加 α 转变峰移向低温,转变峰变窄,强度变大,如图1所示。

随着HFP含量增加 β 转变峰也向低温移动,见图2

之所以 α 、 β 转变随HFP含量增加向低温移动是因为 $-\text{CF}_3$ 侧基的存在使结晶度降低的缘故。HFP含量越高结晶度降低得越厉害,从不同HFP含量的Fs-46的X-射线衍射图可以证明这点^[3]。

γ 峰随HFP含量增加移向高温,当HFP含量接近14%时 β 峰和 γ 峰相重叠,这也

* 傅军、徐桂英等同志参加部份工作;1981年8月20日收到。

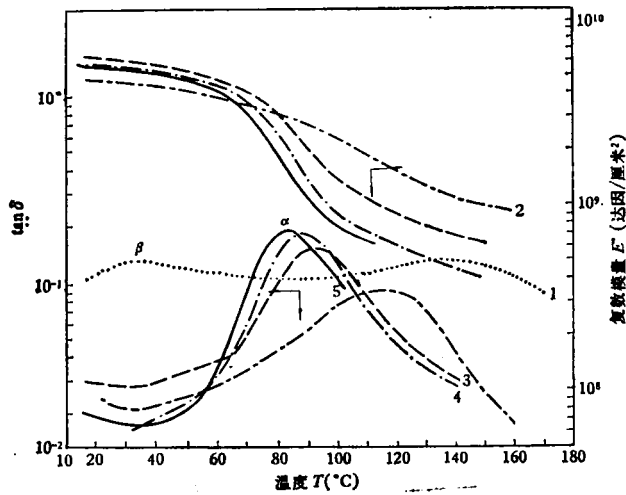


图1 F8-46 的 $\tan \delta$, E^* 和温度的关系

1-HFP 含量 0%(市售试样); 2-HFP 含量: 2%; 3-11.6%;
4-14.6%; 5-19.2% (上海合成橡胶研究所试样)。

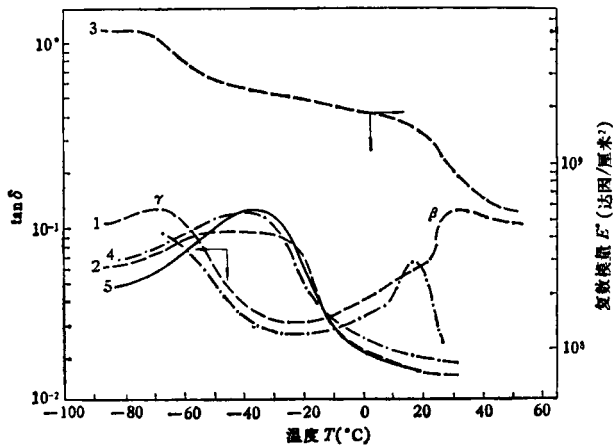


图2 F8-46 的 $\tan \delta$ (β , γ 转变), E^* 和温度的关系

HFP 含量: 1-0%; 2-2%; 3-11.6%; 4-14.6%; 5-19.2%。

在图2中表示出来了。因为 γ 松弛属于短链段的运动^[4], 因此—CF₃ 基越多即 HFP 含量越高, 运动越困难, γ 转变就向高温移动。

2. 关于 F8-46 介电 δ -转变机理的探讨

从 -186—150°C 范围内, 在 3kHz 和 30kHz 两个频率下测得 F8-46 有三个转变峰。从高温到低温依次称为 α 、 γ 、 δ 转变峰, 如图3所示。从图3看到转变峰的位置都随着频率的增加向高温移动, 说明这些转变具有松弛性质。

下面分别讨论 α 、 γ 、 δ 转变峰: α 转变峰 在图3中看到当频率为 30kHz 时, α 峰大约在 110°C, 比 γ 峰小, 分布比 γ 峰宽, 属于玻璃化转变, 它是高分子主链中较大的链段绕主链轴的转动。计算出活化能大约为 80 千卡/克分子; γ 转变峰 从图3看到 30 kHz

时, γ 峰位于 -30°C 左右, 峰值较大, γ 转变活化能大约为 20 千卡/克分子。它是短链段的运动; δ 转变峰 当频率为 30 kHz 时, 由图 3 看到 δ 峰温度大约在 -160°C 。计算出 δ 转变的活化能仅为 5—10 千卡/克分子。我们也做了几个不同样品的 δ 转变, 发现不同样品 δ 峰大小是不一样的, 见图 4。转变峰都在 -160°C 左右。 δ 转变的活化能这样小, 转变温度又这样低, 认为它是属于端基的运动。

究竟是什么端基? 说法不一, Eby 等^[2]认为是一 CF_2H 基的运动, 基理论根据是 F5-46 在聚合和后处理过程中所有的一 COOH 都变成一 CF_2H , 他们从红外光谱图中发现一 CF_2H 的存在。我们认为一 COOH 不一定全部转变为一 CF_2H , 这从红外光谱图^[3] (见图 5) 上证明了这点。

从图 5 看到波数为 1790cm^{-1} 处有一个吸收峰, 这是缔合一 COOH 基的一 OH 基谱带。

表 1 中列出了几种 F5-46 的 δ 峰值和其它参数值。值得指出的是表中的 δ 峰值不完全和一 COOH 的含量成比例。这表明 δ 转变峰除了一 COOH 的贡献之外也来自一 CF_2H 的

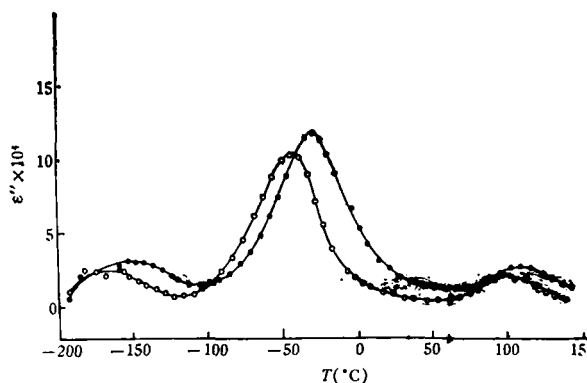


图 3 77-18 粉的介电损耗因子 ϵ'' 与温度的关系
—○—3kHz; —●—30kHz, (α 、 γ 、 δ 由高温到低温)

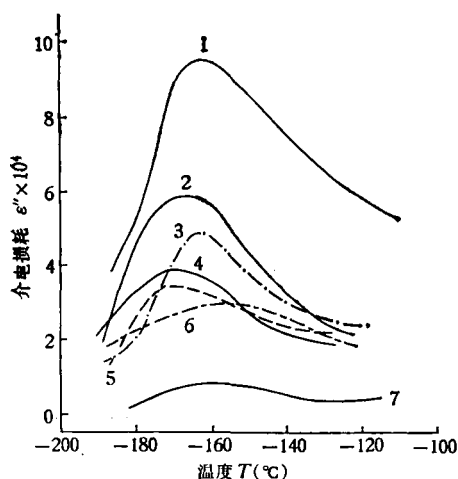


图 4 F5-46 介电 δ 转变峰谱图 (f 为 30 kHz)
1-美 72; 2-美 69; 3-悬浮 21; 4-有 75-09;
5-有 75-24; 6-有 77-18 粉; 7-合 75-100-D₄。

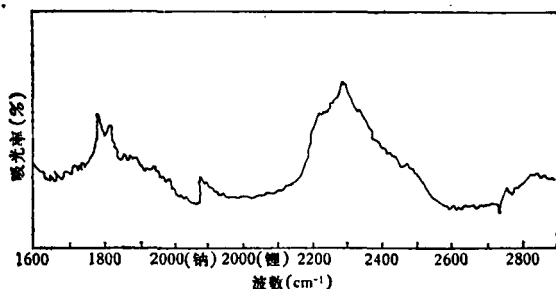


图 5 济 75-2-10 的红外光谱图

表 1 几种 Fs-46 树脂 δ 损耗峰峰值和其它若干性能值

样品名称	δ 峰 ($\delta'' \times 10^4$) 3kHz 30kHz		MI ^[6] (克/10 分)	$\eta^{[7]}$ (个)	d_{20} (克/厘米 ³)	HFP 含量 (重量%)	R_{θ} (%)	$R_{\theta}^{[3]}$ (%)
美国 72	8.6	9.6	5.7	1770	2.159	15.2	0.18	0.23
美国 69	5.5	5.9	5.4	2500	2.158	16.2	—	0.24
悬浮 21 (有)	3.7	4.8	5.6	3530	2.163	15.6	0.28	0.21
有* 75-09	2.9	4.8	4.0	145	2.146	18.6	0.24	0.26
济* 75-2-10	2.5	3.0	2.5	272	2.150	16.0	0.47	0.37
有 75-24	1.8	3.3	2.4	55	2.160	16.0	0.21	0.20
有 77-18 粉	2.5	3.1	1.1	33	2.158	16.7	—	0.17
合* 75-100 D ₁	0.2	0.7	1.8	51	2.148	16.8	0.23	0.21

* 有-科学院上海有机化学研究所; 济-济南化工厂; 合-上海合成橡胶研究所。

运动。

致谢: 本工作的低温介电实验工作是在中国科学院化学研究所漆宗能同志指导下进行的, 刘树全等同志给予许多帮助; 在本文编写中余赋生同志曾予以热情指导, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] McCrum, N. G., *Makromol. Chem.*, **1959**, 34, 50.
- [2] Eby, R. K. and Wilson, F. C., *J. Appl. Phys.*, **1962**, 33, 2951.
- [3] 莫智深、于文汇、刘 丽、韩 平, 高分子通讯, **1980**, (5), 317.
- [4] Koizumi, N., et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **1968**, 46(1), 30.
- [5] 吴雅南, 未发表工作。
- [6] 贾广志、官秀芬, 塑料工业, **1980**, (6), 17.
- [7] 于文汇、姜炳政, 高分子通讯, **1980**, (6), 335.
- [8] 上海合成橡胶研究所, 未发表工作。

THE TRANSITIONS OF COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE

Li Shuzhong, Zhang Fenyu and Xu Guanfan
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The transitions of copolymer of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (FEP) were studied by using the dynamic mechanical and dielectric relaxation methods. Three mechanical transition peaks i.e. α , β and γ were observed over a temperature range from -90°C to 160°C for FEP copolymer. Effects of HFP content on the transitions were discussed. Similar to mechanical relaxation, there are three transition peaks of α , γ and δ existing between -186 and 150°C by dielectric method. Experimental data showed that the peaks measured by dynamic mechanical method are consistent with the peaks measured by dielectric method. The mechanism of dielectric δ transition is explained in detail.