

聚四氟乙烯辐射接枝苯乙烯- 丙烯酸的研究*

陈鹤鸣 张志宏 唐荣保

(晨光化工研究院)

摘 要

本文采用共辐照工艺,在 20° — 40°C 范围内研究了聚四氟乙烯辐射引发接枝苯乙烯-丙烯酸的动力学。找到了接枝温度与临界辐照强度的关系。高于临界辐照强度,接枝发生在表面,反之,接枝发生在整体。借光学显微镜和扫描电子显微镜研究了接枝膜的断面和表面结构。表面接枝膜的接枝量约1毫克/厘米²,平均粘结强度高达100公斤/厘米²以上。表面接枝膜的电性能与未接枝的聚四氟乙烯相仿。可知聚四氟乙烯表面辐射接枝苯乙烯-丙烯酸可用作强粘结强度的结构材料或电子元件的粘结密封材料。

聚四氟乙烯具有非常好的介电性能,耐化学腐蚀性及耐热性,可是表面十分“光滑”粘结性极差,因而在使用上受到很大限制。以往在改进聚四氟乙烯粘结性方面,使用了各种处理法:钠-氨,钠-萘-四氢呋喃等化学活性介质中的表面改性^[1,2],等离子放电的表面改性^[3],以及特殊的粘结剂^[4]等。其中有的不能保证有足够的粘结强度,有的使聚合物着色,尺寸不稳定以及损坏某些物理机械性能。

聚四氟乙烯辐射接枝改性是一种较好的方法。曾有接枝苯乙烯^[5],丙烯酸酯类^[6],苯乙烯-反丁烯二酸^[7]等改进粘结性的报道,本文采用共辐照法,以苯乙烯-丙烯酸为共单体,研究了接枝动力学,讨论了接枝聚合、结构和性能之间的关系。

实 验 部 分

原料

苯乙烯,丙烯酸采用普通的减压蒸馏法纯化;乙醇为化学纯试剂;水为普通的蒸馏水;聚四氟乙烯为晨光化工三厂制品,厚度0.1毫米,不定向膜;环氧树脂,6101*,晨光化工二厂制品;聚酰胺,651*,上海长征造漆厂制品;剂量率用亚铁剂量计测定, $G_{\text{Fe}^{+++}} = 15.6$ 。

接枝工艺

称重聚四氟乙烯膜,置于反应器内,充入单体溶液,在限量空气下 Co^{60} γ 辐射接枝。

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年12月10日收到。

接枝毕后, 弃去单体溶液, 用苯或丙酮浸泡数小时, 然后在脂肪抽屈器用苯萃取 24 小时, 弃去均聚物, 60°C 下真空干燥至恒重^[7]。接枝量%以下式计算:

$$\text{接枝量}\% = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

W , W_0 分别为接枝后和接枝前的膜重。

表面接枝量以下式进行计算:

$$\text{表面接枝量} = \frac{W - W_0}{S} \text{ 毫克/厘米}^2$$

S 为接枝膜的表面积。

显微镜

接枝膜的断面用光学显微镜进行观察。断面是垂直于表面切制而成, 切片厚 10—20 微米。接枝膜的表面结构用国产 D6420 型扫描电子显微镜进行观察。

红外光谱

红外光谱图是用 Carl Zeiss UR-10 型红外分光光度计测定。

粘结工艺

采用搭接法, 环氧树脂: 聚酰胺 = 2:1, 固化条件 100°C × 6 小时, 其他操作同于文献^[7]。

结果与讨论

1. 接枝膜的外貌

经接枝后的聚四氟乙烯(以下简称 F₄ 膜), 三度方向上长大, 而其外形保持不变。颜色变为乳白。随接枝条件的改变, 膜表面的粗糙程度也不同, 见表 1。

表 1 接枝条件对试样表面粗糙度的影响

样品外貌 辐射强度(拉德/秒)	接枝温度(°C)			
	20	28	34	40
27.80	粗糙	粗糙	粗糙	粗糙
3.23	粗糙	粗糙	光滑	光滑
0.32	光滑	光滑	光滑	光滑
0.07	光滑	光滑	光滑	光滑

由表 1 可知, 随着接枝温度和辐照强度的不同, 样品的外貌可分为两种类型, 表中虚线以上, 样品表面粗糙, 而且粗糙程度随接枝量增加而增加; 虚线以下, 样品表面光滑。由此可见, 在实验的温度范围内, 较高辐照强度下接枝时, 有利于表面接枝, 接枝物外貌粗糙; 相反在较低强度下接枝时, 有利于整体接枝, 接枝物外表光滑。这一点可由下示的样品断面和表面结构的照片予以证实。

2. 接枝体系的选择

我们选用了只能共聚而不能各自均聚的苯乙烯-丙烯酸共单体^[8,9], 以乙醇和水为混溶剂, 组成了乙醇-水-苯乙烯-丙烯酸的接枝体系。体系中水的存在, 其辐解产生 H、OH

自由基对接枝过程有贡献。发现乙醇-水-苯乙烯-丙烯酸比为 50:10:35:5 的体系最好。这与聚丙烯辐射接枝苯乙烯-丙烯酸共单体, 苯乙烯含量为共单体的 40—80% 时接枝速度最大基本相符^[10]。

3. 接枝过程的动力学

(1) 辐照剂量的影响

我们在表 1 所示的条件下进行了实验, 发现在各种温度和辐照强度下的时间转化曲线十分相似, 如图 1。

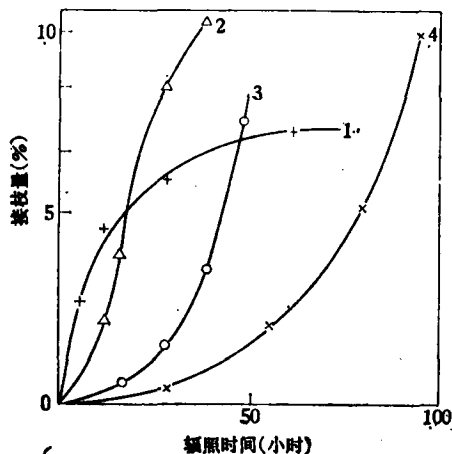


图 1 苯乙烯-丙烯酸 28°C 接枝时的时间转化曲线

- (1) 27.80 拉德/秒; (2) 3.20 拉德/秒;
(3) 0.32 拉德/秒; (4) 0.07 拉德/秒

由图 1 可知, 起初所有曲线的接枝量随时间增加而增加, 这是非均相体系接枝的特点, 表明起始接枝发生在 F₁ 膜的表面。随着反应的进行, 曲线(1)趋向饱和, 达到接枝量 7—8% 的极限值; 曲线(2)接枝量随时间不断增加; 曲线(3)(4)有明显的自加速现象。

我们按经验公式^[5]: 接枝量 = Kt^β (K ——常数, t ——时间) 来进行处理, 计算了不同温度和辐照强度的 β 值, 见表 2。

由表 2 可知, β 值随接枝条件而变化, 在正常聚合条件下, $\beta = 1$ 。 $\beta > 1$, 表明接枝反应有自加速; $\beta < 1$, 接枝没有自加速。 β 称之自加速系数, 其大小可表征反应动力学的性质。由

图 1 清楚地看到, 曲线(1)(2)没有自加速, β 值分别为 0.35, 0.96。而曲线(3)(4), 当接枝量达 1% 左右, 就出现自加速, β 值分别为 2.20, 3.40。

表 2 不同温度和辐照强度下的 β 值

β 值	温度 °C			
	20	28	34	40
辐照强度(拉德/秒)				
27.80	0.27	0.35	0.26	0.18
3.20	0.60	0.96	1.50	1.90
0.32	3.70	2.20	—	2.80
0.07	2.80	3.40	2.10	3.30

自加速效应是非均相聚合体系中普遍存在的现象。原因是接枝共聚物的生成为单体的扩散创造了条件以及接枝共聚物经辐照进而产生自由基逐渐再引发接枝; 另外固相大分子活性链在非均相条件下的终止速度较小。这种作用在相同温度下, 低辐照强度时较为明显, $\beta > 1$ 。当辐照强度较高时, 因聚合物自由基, 包括 F₁ 膜和接枝共聚物自由基的相互复合占优势, 因而不易出现自加速, $\beta < 1$ 。

(2) 辐照强度的影响

辐照强度是接枝过程的重要的外在因素之一。接枝量随时间变化的双对数图, 如图 2、3、4、5。

由下各图的直线斜率可知,在同一温度下,平均接枝速度随辐照强度的降低而增加。

我们以 $V_0 = KI^\alpha$ (V_0 ——初速度,接枝量%时⁻¹; K ——常数; I ——辐照强度,拉德/秒) 来处理实验数据,求得了不同温度下的初速度与辐照强度的指数 α 值,见表 3。

在实验的温度范围内, α 为 0.67—0.76, 偏离双基终止的 $\alpha = 0.5$ 值,这是非均相体系的特征。主要原因是在非均相中,所形成的接枝共聚物自由基移动度小,因而它们相互复合的终止反应受到抑制。

为了阐明单体扩散速度与接枝聚合速度之间的关系,我们选用了各种温度下,接枝量为 10% 时的瞬时速度对不同辐照强度 I 作图。由图 6 可见,不同温度下各有一个辐照强度的峰值,即临界辐照强度。不同温度下的临界辐照强度是不同的,它随温度增加而增加,如 20℃ 时的临界辐照强度为 1.5 拉德/秒,28℃ 时为 1.7 拉德/秒,膜辐射接枝苯乙烯也同样存在这种情况^[5]。扩散是动力学的控制因素,当辐照强度大于临界辐照强度时,单体扩散速度小于聚合速度,接枝发生在表面层;辐照强度小于临界辐照强度时,单体扩散速度大于聚合速度,接枝发

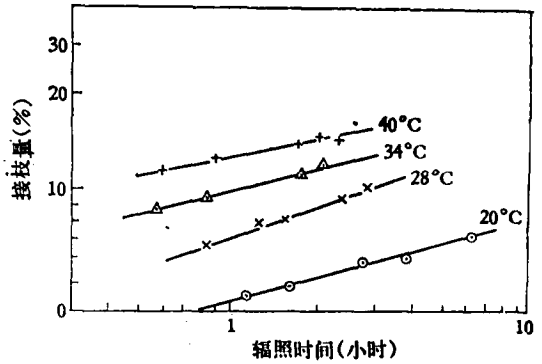


图 2 27.80 拉德/秒时,不同温度下苯乙烯-丙烯酸接枝的转化曲线

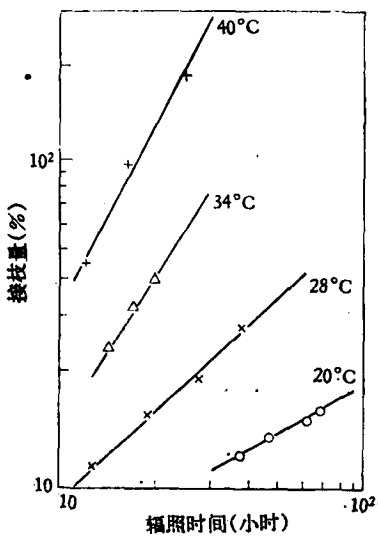


图 3 3.23 拉德/秒时,不同温度下苯乙烯-丙烯酸接枝的转化曲线

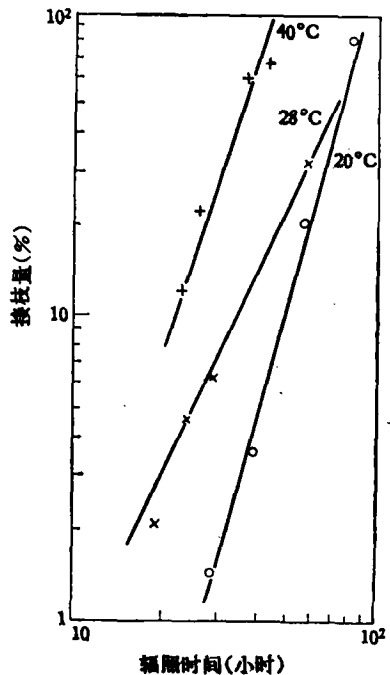


图 4 0.32 拉德/秒时,不同温度下苯乙烯-丙烯酸接枝的转化曲线

表 3 不同温度下的 α 值

温度(°C)	20	28	34	40
α	0.67	0.69	0.72	0.76

生在整体;在临界辐照强度时,单体的扩散速度等于聚合速度。某种接枝体系在固体高分子上接枝时(不均相体系),一定的接枝温度都可能存在对应的临界辐照强度。一定温度下,选择不同的辐照强度,可以得到均匀的整体接枝或表面接枝。表 1 中所示的样品外貌以及后示的样品断面和表面形态结构照片均支持这种观点。

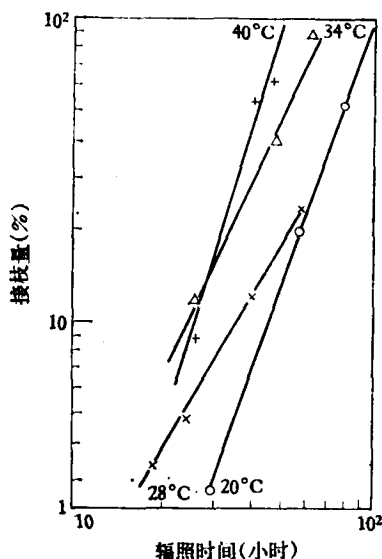


图 5 0.07 拉德/秒时,不同温度下苯乙烯-丙烯酸接枝的转化曲线

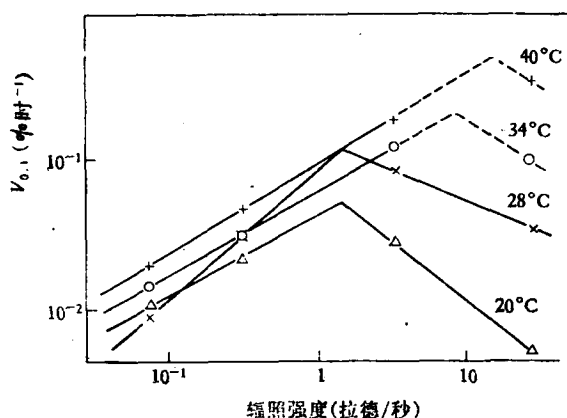


图 6 不同温度下,苯乙烯-丙烯酸接枝时的临界辐照强度 ($V_{0.1}$ 为接枝量=10%时的瞬时速度)

(3) 温度的影响

温度是辐射接枝的另一个重要的外在因素,其影响很复杂。总的来说,提高温度有利于大分子自由基的移动以及单体的扩散,因而增加接枝速度,如图 2、3、4、5 中直线的斜率所示。另外由图 6 可见,温度能引起临界辐照强度的变化,在高于临界辐照强度时,接枝速度随辐照强度增加而下降,在低于临界辐照强度时,接枝速度随辐照强度增加而增加。

在我们实验的温度和辐照强度范围内,计算而得的表观活化能为 14.6—16.8 千卡/克分子。这与聚乙烯接枝甲基丙烯酸^[11]及丙烯腈^[12], $E_{表观} = 21.6 \sim 22$ 千卡/克分子是基本相符的。

4. 接枝聚合、结构和性能之间的关系

(1) 接枝聚合对结构的影响

聚四氟乙烯辐射接枝苯乙烯-丙烯酸的红外光谱图(图 7)。接枝条件与接枝物形态结构有密切的关系,由表 1 可知,接枝膜的外貌随接枝条件的不同可分为表面粗糙和光滑两类。由动力学可知,前者是在大于临界辐照强度下制得的表面接枝,后者是在小于临界辐照强度下制得的整体接枝。

用光学显微镜观察了这两类样品的断面结构,并同时用扫描电子显微镜观察同一样品的表面,如图 8(a、b、c)和图 9(a、b、c)。图 8(a)表明,在高于该温度下的临界辐照

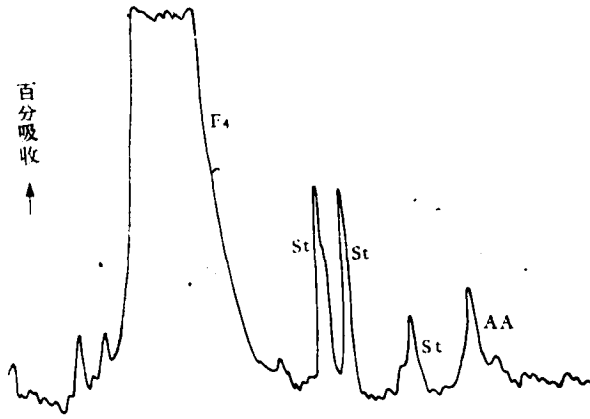
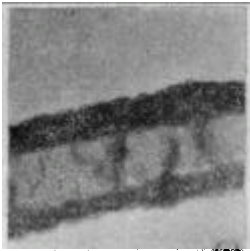
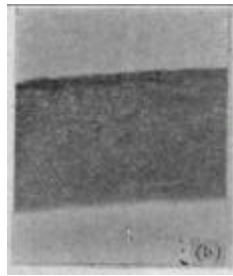


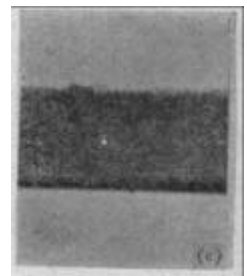
图7 F₄膜接枝苯乙烯-丙烯酸红外光谱图



(a)
 编号 576 (×200)
 (温度 20℃, 辐照强度 27.80 拉德/秒, 接枝量 6%)

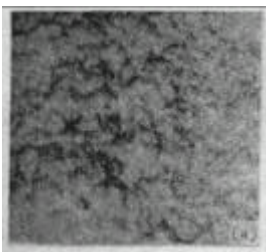


(b)
 编号 599 (×200)
 (温度 20℃, 辐照强度 0.07 拉德/秒, 接枝量 35%)

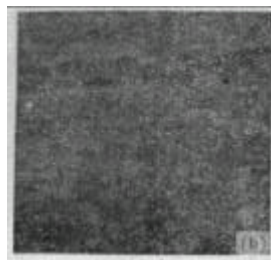


(c)
 未接枝的 F₄膜 (×200)

图8 不同样品的断面照片



(a)
 编号 576 (×1000)



(b)
 编号 599 (×1000)



(c)
 未接枝 F₄膜 (×1000)

图9 不同样品的表面结构照片

强度接枝时,接枝部位主要集中在表面层,外貌粗糙,接枝共聚物与未接枝的 F₄ 有明显的界线,中间的亮带为 F₄,而两边狭的黑带为接枝共聚物。由于单体不能溶胀 F₄,而能轻度溶胀接枝共聚物;在此条件下,又因扩散速度小于接枝共聚速度,因而随着反应的进行,导致表面层内形成大小小有规则的球状结构,在断面照片上出现高低不平的锯齿形。样品的表面结构照片上有明显的不连续的异相结构存在,见图 9 (a)。接枝共聚物表面接枝层的厚度约为 20—30 微米,并且由 F₄ 和苯乙烯-丙烯酸接枝共聚物内层以及苯乙烯-丙

烯酸均聚物外层组成，内外层之间以化学键相连^[6,13,14]。图 8 (b) 是小于该温度下的临界辐照强度而制得的接枝物的断面照片，外貌光滑。此时，因单体的扩散速度大于接枝共聚速度，接枝部位随时间而不断渗入膜内，最后形成均匀的整体接枝，[图 8 (c)]。实验表明，这种内外结构的均匀程度取决于接枝量以及动力学参数。图 9 (b) 为此样品的表面结构照片，显然，它与未接枝 F₁ [图 9 (c)] 的表面结构照片十分相似，表面都存在原 F₁ 膜的车刀痕迹，不同的是前者因接枝共聚物填平了原 F₁ 膜表面的凹凸不平处，而显得更为平坦。

(2) 接枝物的结构与性能的关系

由上述可知，接枝物的结构是取决于接枝聚合的条件，而接枝物的性能与接枝层的厚度及其形态结构有密切关系^[6,13]。两类接枝物的粘结强度和电性能，如图 10、表 4 所示。

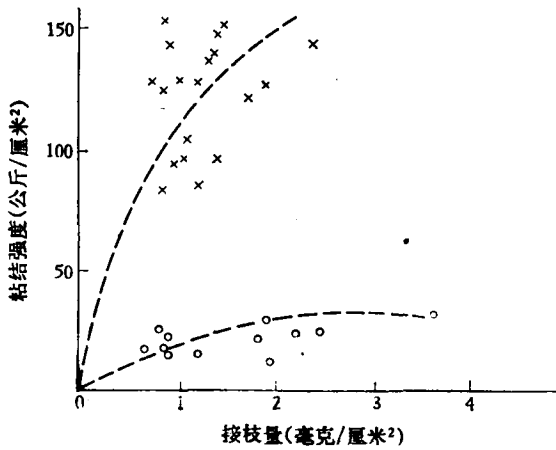


图 10 表面接枝与整体接枝的粘结强度

—x— 表面接枝 —o— 整体接枝

显然，当接枝量为 1 毫克/厘米²左右，粘结强度可达 100 公斤/厘米²以上。整体接枝物，即使接枝量达 2—3 毫克/厘米²，其粘结强度也只有 30 公斤/厘米²左右。就接枝层的化学结构而言，对粘结强度的主要贡献是—COOH^[6]，表面鼓起的球状结构最外层是苯乙烯-丙烯酸均聚物^[13,14]，它与接枝共聚物以化学键相连，所以表面上—COOH 多，与环氧的粘结强度就大。而整体接枝物，因接枝部位渗入内部，其表面的—COOH 量相对减少，所以粘结强度低。无论是表面接枝还是整体接枝，两者的表面结构照片上发现，接枝层并不是连续的，或多或少有 F₁ 暴露在外^[14]。这种情况整体接枝尤为明显，故导致粘结性差。

表 4 可见，两种类型接枝物与原 F₁ 相比，体积电阻基本不变，两者的介电常数稍比原

表 4 不同样品的电性能比较(平均值)

电性能	样品	表面接枝物	整体接枝物	原 F ₁ 膜
ρ_{00} (欧姆·厘米)		$\sim 10^{17}$	$\sim 10^{17}$	$> 10^{17}$
ϵ , 60 赫兹		~ 2.30	~ 2.28	2.08
$\tan \delta$, 60 赫兹		2.10×10^{-4}	3.50×10^{-4}	2.0×10^{-4}

F_1 的大, 而介质损耗角正切, 整体接枝的较大, 表面接枝的与原 F_1 基本一样。因此, 表面接枝的基本保持原 F_1 的介电性能, 这与其接枝物的结构是密切相关的, 所以利用辐射接枝改性 F_1 时, 以选择特定的接枝体系和接枝条件, 得到表面接枝的球状结构, 以保证满意的粘结性能和介电性能。

致谢: 本文承张志平同志审阅, 梁恕湘、陈军、林兆槐等同志协助摄制显微镜照片, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Бандерли, А. А., *Химия и Технология Полимеров*, **11**, 130 (1962).
- [2] Белега, Ж. В., и др., *Пласт. массы*, **2**, 65 (1971).
- [3] Вилежский, А. И., и др., *Там же* **10**, 43 (1971).
- [4] 特许公报, 昭 43—2595.
- [5] Chapiro, A., *J. Polymer Sci.*, **57**, 743 (1962).
- [6] 特许公报, 昭 47—39939
- [7] 段明春、唐荣保、张志平、陈鹤鸣, 辐射化学, 原子能出版社, 1977, 87.
- [8] Каргин, В. А., и др., *Высокомолекуляр. соед.*, **2**, 433 (1960).
- [9] Applegath, D. D., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 463 (1961).
- [10] 鸟饲贞男、向山锐次, 高分子化学, **19**, 344 (1962).
- [11] 松田竜夫、酒井义郎、山北寻巳, 高分子化学, **19**, 313 (1962).
- [12] 川松俊治、三浦正敏, 第 9 回高分子学会年次大会 (1960).
- [13] Shinzo Yamakawa, et al., *Macromol.*, **9**, 754 (1976).
- [14] 唐荣保、陈鹤鸣、张志宏、梁恕湘, 聚四氟乙烯辐射接枝改性(在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读).

STUDIES OF THE GAMMA-RADIATION INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE-ACRYLIC ACID TO POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Chen He-ming, Zhang Zhi-hong and Tang Rong-bao
(Chenguang Institute Chemical Engineering)

ABSTRACT

By the direct radiation grafting technique, kinetics of the Gamma-induced graft copolymerization of st-AA to polytetrafluoroethylene has been studied at 20°—40°C. Dependence of the grafting temperature on the critical radiation intensity has been found. Above a given critical radiation intensity, the grafting is limited to the surface. Below that intensity, the grafting proceeds in the mass. Optical microscope and scanning electron microscope were used to study the structure of the cross section and surface of the grafted film. The grafted amount of the surface grafted film is about 1 mg/cm², thus, the average adhesive strength is found to be above 100 kg/cm². The electrical properties of the surface grafted film are the same as those in nongraft film. This indicates that the Gamma radiation-induced surface graft copolymer of st-AA to polytetrafluoroethylene could be used as constructional material with strong adhesive strength or as adhesive sealing material of the electronic parts.