

聚全氟乙丙烯自由表面的形态结构*

张伯兰

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用电子显微镜观察了聚全氟乙丙烯试料的自由表面形态结构。指出试料不同,自由表面形态也不同。有的由无规片层组成,有的则由无规和规整两种片层组成。提出了两种片层结构本质的设想。用另一些实验数据支持这种设想。根据设想所推测的试料的力学性能与实测值基本相符。

迄今,对聚全氟乙丙烯(以下简称F-46)形态结构的研究较少。Eby等^[1-3]曾用电子显微镜及大角和小角X射线衍射等方法对其形态进行研究,指出该共聚物是片层结构,这些片层能伸展至若干微米;共单体作为点缺陷进入格子,而不是被排除在晶格之外,形成分离的无定形相;分子轴间距随共单体浓度而增加,主要是全氟甲基进入晶体的结果。

目前尚缺乏暴露聚合物内部形态结构的有效方法,Kazen和Geil^[4]曾用透射电子显微镜观察熔融重结晶形成的聚甲醛的自由表面在不同温度下的低应变变形行为,指出形变与结构的关系。本文基于对不同F-46试料自由表面形态的观察,结合有关聚合动力学的^[5]及其它性能的测定^[6],探讨全氟甲基含量和分布对F-46形态结构及性能的影响。

实 验 部 分

将模压制备的0.10—0.15毫米厚的F-46薄片放在玻璃片上,再置于炉中,约30分钟内升温至340℃,恒温20分钟,然后以0.1—0.2℃/分的速度降温至240℃,此后自然降至室温,自炉中取出,样品与空气接触的面即为自由表面。将此表面用铂投影(投影角约25°),碳一级复型,用H-500型电子显微镜观察。用P-E, DSC-2型示差扫描量热器得到熔融吸热曲线,升温速度为20°K/分。

结 果 和 讨 论

供观察的部分试样的编号、聚合方式与有关性能列于表1。

代表所观察的20个试样的典型自由表面形态如图1所示。可以看出,在上述制备条件下,F-46表面出现比较清晰的片层结构,观察不到明显的球晶。但是片层的形状和排列的规整程度在不同试样之间有明显差别。有些试样片层长约1500—5000 Å,表面圆滑,

* 1978年10月4日收到。

表 1 部分 F-46 试料的各项性能^[4]

试料编号	聚合方法	C ₃ F ₆ 含量(-CF ₃ 数/1000个C)	熔融指数(克/10分钟)	密度(20℃)(克/厘米 ³)	弱点数(个数/毫米 ²)	断裂强度(公斤/厘米 ²)	t ₅₀ (分)
1	乳液	51—52	2.1	2.151	40	328	5200
2	乳液	57—61	1.6	2.150	66	340	5000
3	分散**	59—61	1.8	2.148	51	320	1/80*
4	乳液	62—67	3.3	2.152	164	326	1200
5	乳液	65—68	4.0	2.150	145	303	660
6	悬浮	41—46	0.8	2.157	75	280	3600
7	悬浮	52—62	2.5	2.160	264	271	530
8	悬浮	56—58	1.7	2.162	110	303	200
9	悬浮	51—52	2.1	2.159	97	260	180
10	悬浮	54	2.5	2.161	232	292	50
11	悬浮	52	2.5	2.162	770	285	1.5
12	悬浮	52—57	5.6	2.163	3530	229	0.3

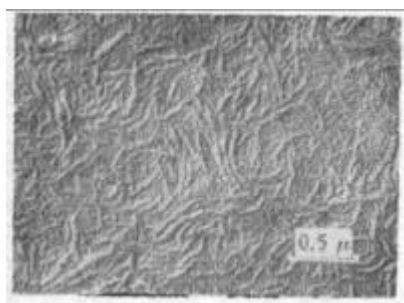
* 耐溶剂应力开裂时间, 1/80 表示 80 小时有一个试样开裂^[4]。

** 与乳液聚合机理相同, 仅乳化剂不同。

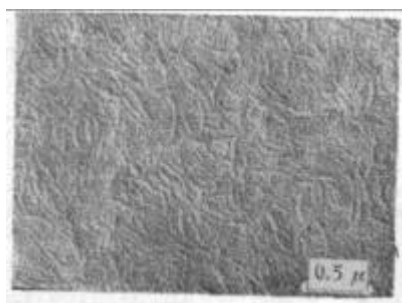
无棱角, 片层之间排布规整性差, 可称“无规片层”。如图 1 (a)、(b)、(c)、(d) 所示, 在低倍下观察呈一光滑平面; 有些试样不仅有无规片层, 而且棱角较分明, 比无规片层长, 厚约 100 Å 左右, 排布较规整, 呈梯田状或台阶状的“规整片层”, 如图 1 (e)、(f)、(g) 所示, 规整排列的一组片层形成一个小凸起, 在低倍下观察呈无数小凸点组成的粗糙平面, 见图 1 (h)。试样不同, 两种片层的比例也不同。

F-46 是结晶性共聚物。可以设想, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 的含量及其在分子链上的分布对形态结构和性能应有显著影响。一般说来, 在结晶时, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, 虽不完全被排斥在晶区之外, 但作为异杂基团有被排斥的倾向。 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 是否进入晶区, 与 $-(\text{CF}_2)_n-$ 链长和熔体粘度有关。在表 1 所列六氟丙烯含量范围内, 对于 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 在分子间和分子内分布不均匀的试样, 会有较长的一 $(\text{CF}_2)_n-$ 链。由于聚合条件或分子量低, 热处理温度高, 使分子链易发生相对位移, 为一 $(\text{CF}_2)_n-$ 提供了聚集条件, 就可能形成不含或极少含 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 的微晶。对于 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 在分子间和分子内分布较均匀的试样, $-(\text{CF}_2)_n-$ 链段较短, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 就不可避免地进入晶区, 但进入晶区的一 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 不足以使原晶格完全破坏, 又难以形成新的晶格, 故构成缺陷。可以设想, 在前一种情况下, 所形成的微晶缺陷少, 外形易于规整, 而在后一种情况下, 微晶缺陷多, 链排列较松散, 外形不规整, 参看图 2。前者堆积成规整片层, 后者为无规片层。片层由镶嵌块 (mosaic block 即微晶 crystallite) 组成, 因此片层的规整程度和镶嵌块的排列有关。在规整片层内镶嵌块间无定形区较小, 规整片层和无规片层之间末端基较集中, 联结链较少; 而无规片层镶嵌块间无定形区较大, 但片层间联结链较多。

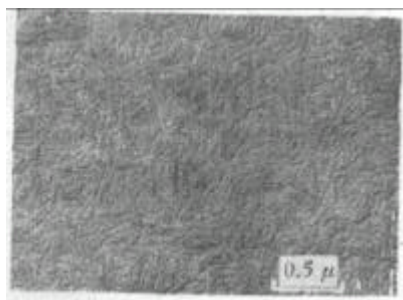
聚合过程中分析单体及共单体转化规律的结果^[7]指出, 乳液聚合比悬浮聚合的产物在共单体分布上均匀些。关于分布均匀性, 聚合动力学分析与核磁共振分析通常是一致的^[7,8]。同一试料不同试片的 F-46 红外光谱也证实了六氟丙烯含量的不均匀性^[6]。动态粘弹谱和激光裂解色谱都指出了悬浮聚合存在长的一 $(\text{CF}_2)_n-$ 链段^[9]。本工作所用悬浮聚合试料的六氟丙烯含量一般偏低 (表 1), 按上述讨论, 乳液聚合产物自由表面形态易



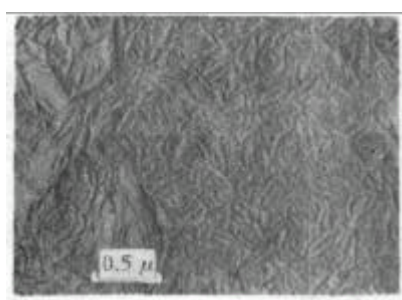
(a) 试料 2



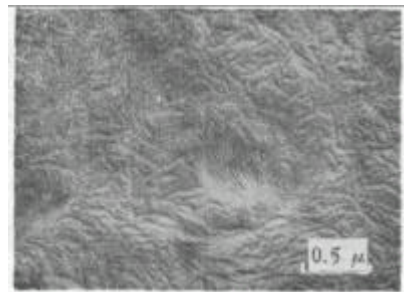
(b) 试料 1



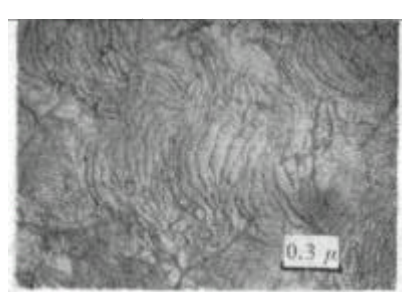
(c) 试料 5



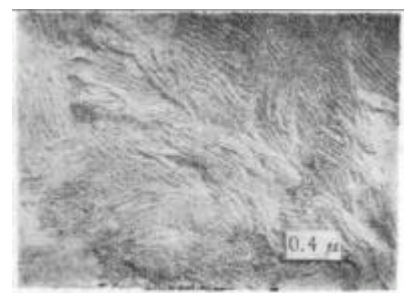
(d) 试料 6



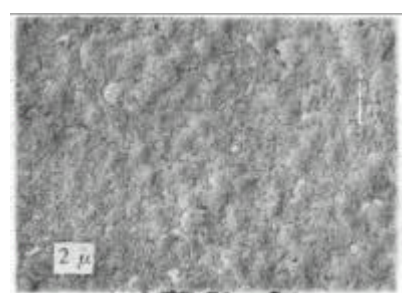
(e) 试料 9



(f) 试料 10



(g) 试料 11



(h) 试料 10

图 1 F-46 的典型自由表面形态的电子显微像

(a)、(b)、(c)、(d) 为无规片层组成；

(e)、(f)、(g) 为两种片层组成；

(h) 为两种片层组成的低倍电子显微像。

由无规片层构成，而悬浮聚合则具备产生规整片层的条件。对于同一聚合方式的试料，熔融指数 MI 通常反映分子量的大小， MI 小，则熔体粘度大，越不易产生规整片层。从表 1 可见，上述推论与电镜观察结果相符。其中悬浮聚合 MI 最小的试料 6 自由表面也有规整片层，虽然比例很小 [见图 1(d)]；而乳液聚合 MI 最大的试料 5 规整片层也很少 [见图 1(c)]。说明 $-CF(CF_3)-$ 分布影响较大。

图 3 (a) 和 (b) 分别为无规片层和两种片层组成的自由表面试样在拉伸过程中形态的变化。可以看出，两种片层的形变有很大差别。拉伸过程中，无规片层容易因镶嵌块的滑移而消失，形成纤维状结构。而规整片层变化较小，高倍拉伸，甚至在断裂时，仍有存在。另一工作^[10]表明，弱点是

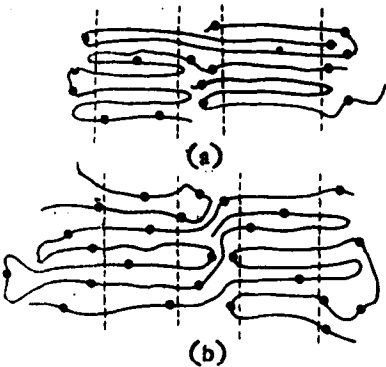


图 2 构成片层的微晶示意图
(a) 构成规整片层 (b) 构成无规片层
黑点表示全氟甲基；虚线间表示片层厚度

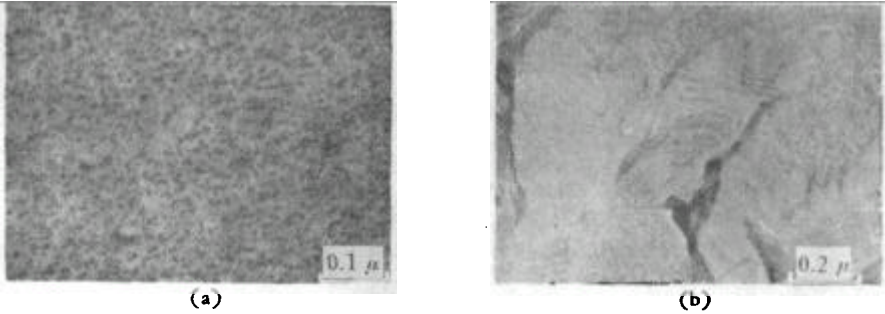


图 3 拉伸近于断裂时的不同形态自由表面
(a) 无规片层 (b) 两种片层

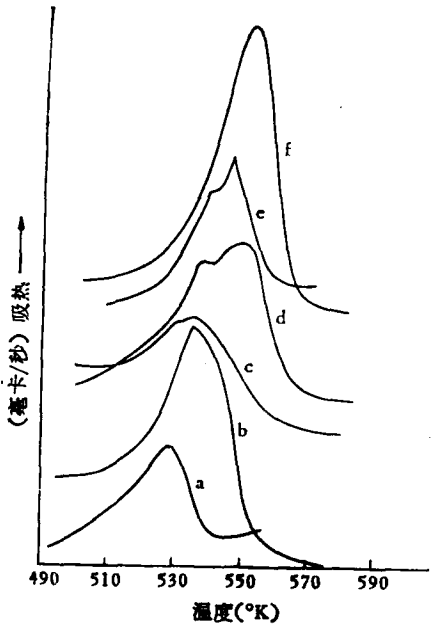


图 4 自由表面薄片的 DSC 熔融吸热曲线图中所标 a、b、c、d、e、f 分别代表试料 3、2、10、8、9、6

末端基较集中,联结链较少之处。对照表 1 和图 1 看出,试料自由表面由两种片层组成的弱点较多。形变行为和弱点数的差别为两种片层结构本质的设想提供了实验证据。

熔融重结晶制备的自由表面 DSC 曲线表明,无规片层试料的熔融吸热曲线为单峰,而两种片层者为双峰,且高温峰较尖锐,如图 4 所示。单峰相应于一种片层的熔融;双峰相应于两种片层的熔融,其高温峰应与规整片层的熔融相对应。乳液聚合试料的熔点一般比悬浮聚合低。这与六氟丙烯含量有关,但对于六氟丙烯含量相同,而自由表面形态不同,熔点也不不同的试料,如试料 1 (*m. p.* 255°C) 和 9 (*m. p.* 274°C)、试料 2 (*m. p.* 263°C) 和 8 (*m. p.* 274°C) 等,只能用共单体分布对结晶区规整程度的影响来解释。从表 1 可见,乳液聚合的密度比悬浮聚合的低;试料 6 基本上由无规片层组成,密度也偏低。大角 X 射线衍射测得的晶胞参数^[11]与密度一致。支持了上述关于两种片层结构本质的设想。

按上述设想可以推测试料的力学性能。组成片层的镶嵌块越规整,联系越强,受力时镶嵌块越不易产生滑移,因而造成应力集中在片层间的无定形部分。因此,自由表面为无规片层组成者,力学性能较好。表 1 所列断裂强度和耐溶剂应力开裂时间,除个别试料外,与此相符。

致谢: 本文编写过程中,冯之榴、姜炳政同志曾给予热情指导,仅此致谢。

参 考 文 献

- [1] Eby, R. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68A**, 269 (1964).
- [2] Bolz, L. H. and Eby, R. K., *ibid.*, **69A**, 481 (1965).
- [3] Colson, J. P. and Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3511 (1966).
- [4] Kazen, M. E. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, **B13**, 381 (1977).
- [5] 中国科学院上海有机化学研究所, 未发表工作。
- [6] 中国科学院长春应用化学研究所, 未发表工作。
- [7] Stejskal, E. O. and Schaefer, I., *Macromolecules*, **7**(1), 14 (1974).
- [8] Okada, T., Izuhara, M. and Hashimoto, T., *Polym. J.*, **7**(1), 1 (1975).
- [9] 姚海文, 未发表工作。
- [10] 于文汇、姜炳政, 未发表工作。
- [11] 莫智深等, 未发表工作。

MORPHOLOGY OF THE FREE SURFACE OF FEP COPOLYMERS

Zhang Bai-lan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The morphology of the free surface of FEP copolymer samples was observed with TEM. It is shown that the morphology of the free surfaces of different samples varies one from another. Some consisted of "random lamellae", while others consisted of both "random and regular lamellae". The structural nature of these two kinds of lamellae is discussed and is shown by other experimental evidence. The mechanical properties of the samples predicted on the basis of this consideration are in accordance with experimental results.