

研究简报

聚四氟乙烯-丙烯酸辐射接枝共聚中盐酸效应的研究*

陈鹤鸣 唐海鸥 沙美兰

(晨光化工研究院)

聚四氟乙烯(以下简称F4)辐射接枝改进粘结性能是一种较好的方法,已有不少报道^[1-4]。七十年代初,已有聚烯烃等辐射接枝中酸效应的研究^[5-10],表明无机酸能提高接枝速度。

众所周知,F4不耐高能射线,在通常条件下,很小的辐射剂量即引起它的物理机械性能大幅度下降,系典型的辐射裂解型高聚物。本文采用共辐照工艺,研究了F4-丙烯酸辐射接枝共聚中的盐酸效应。

1. 接枝工艺及测试

将97 μm 不定形F4膜放入反应器内,加入一定浓度的丙烯酸水溶液,再加入盐酸(1毫升/20毫升溶液)和硫酸亚铁胺盐(0.2克/100毫升溶液)充氮封管,置于⁶⁰Co-源场内,辐射接枝。实验在恒温槽内进行。接枝共聚物用水洗涤,最后烘干至恒重。接枝量按下式计算,其 W_0 与 W 分别为F4膜接枝前后的重量。

$$\text{接枝量} = [(W - W_0)/W_0] \times 100\%$$

采用日立H-500扫描电镜观察样品的表面结构。用光学显微镜观察样品的断面结构。膜厚用国产LG-1型立式光学计测定。

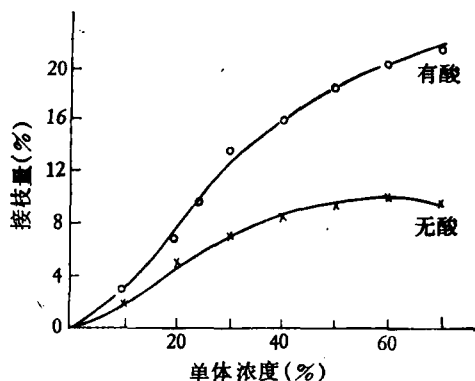


图1 盐酸存在与否,单体浓度对接枝的影响

$I = 8\text{rad/s}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 12\text{hr}$; $[\text{HCl}] = 0.3\text{N}$

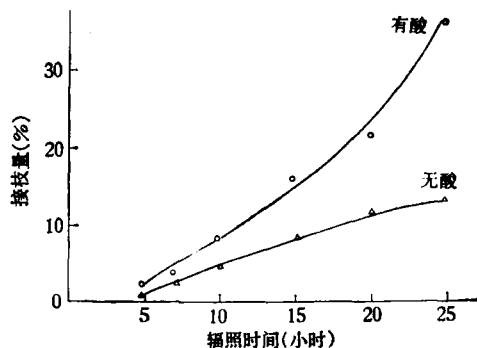


图2 盐酸存在与否,辐射剂量对接枝的影响

单体浓度: 30%; 其它条件同图1

粘接工艺采用搭接法, CJ-91 胶为粘结剂, $100^{\circ}\text{C} \times 2$ 小时固化, 其它操作同文献 [2].

2. 单体浓度对接枝的影响

图 1 为单体浓度对接枝反应的影响. 可见接枝量随单体浓度增加而增加, 这是辐射接枝的普遍规律. 盐酸的存在, 整个单体浓度范围内都有增加接枝的效应, 尤其当接枝量 $>10\%$ 时, 更为明显. 这是盐酸的存在, 促进了接枝链上氢的取代反应, 产生更多的接枝点, 从而促进了接枝聚合物链的增长.

3. 辐照剂量对接枝的影响

盐酸存在与否, 剂量对接枝速度的影响见图 2. 由反应的时间-转化曲线表明, 其接枝量均随时间增加而增加, 尤其是在盐酸存在下, 接枝量 $>10\%$, 转化曲线呈现出明显的自加速现象.

4. 接枝膜的外貌及厚度变化

在整体接枝条件下, 接枝膜三度方向均有变化; 在表面接枝条件下, 接枝膜的尺寸主要表现为厚度方向的变化^[1]. 盐酸存在与否, 接枝膜厚度随接枝量的变化见图 3. 表明起始接枝发生在 F4 表面, 随反应的进行, 有盐酸的接枝膜厚度较明显的增加, 而接枝膜外貌也较粗糙, 可见前者的接枝部位主要集中在 F4 膜表面而后者主要发生在 F4 膜内.

5. 接枝膜的断面与表面结构

在相同条件下, 盐酸存在与否对接枝膜断面和表面结构的影响如图 4、5. 图 4 为样

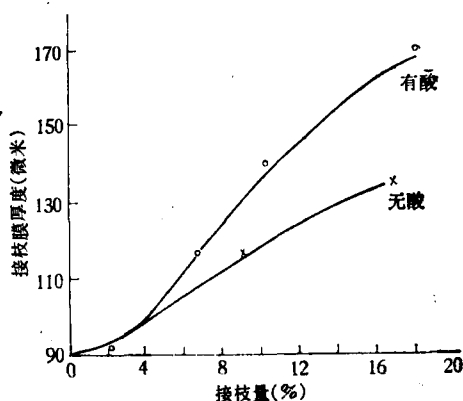
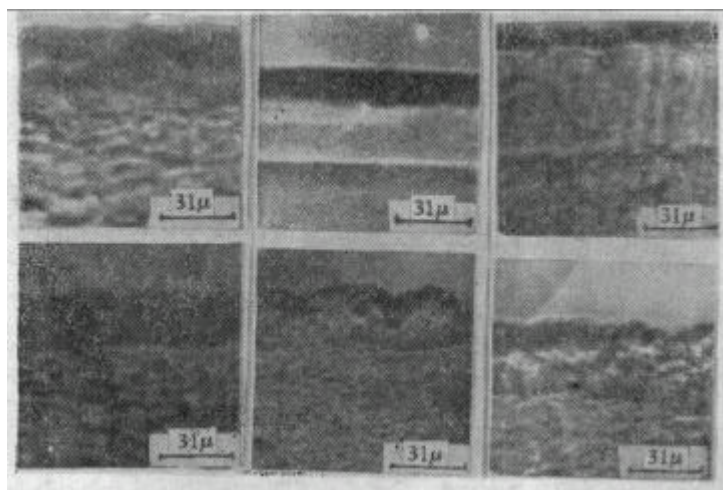


图 3 盐酸存在与否, 接枝膜厚度与接枝量的关系



(a) 上: 无酸, 接枝量 3.2% (b) 上: 无酸, 接枝量 9.3% (c) 上: 无酸, 接枝量 17.1%
下: 有酸, 接枝量 4.1% 下: 有酸, 接枝量 10.3% 下: 有酸, 接枝量 18.3%

图 4 盐酸存在与否, 不同接枝量的断面照片

$I = 8 \text{ rad/s}; T = 12^{\circ}\text{C}$

品的断面照片,表明无盐酸时接枝共聚物厚度随接枝量增加而增加,这是由于水为接枝链的良溶剂,接枝共聚物的生成单体在反应中沿接枝链不断扩散创造了条件,从而使接枝部位逐渐向膜内深入;而有盐酸存在时,接枝共聚物层厚远比前者小,表明接枝部位并不向膜内深入而是不断向外增长,即单体的扩散速度远小于接枝聚合的速度,最终在接枝层的最外部形成了以化学键相连的聚丙烯酸。图5为断面样品所对应的表面结构照片。显然,盐酸存在与否它们的表面结构照片有明显的差别,前者膜表面有明显的颗粒状物,其大小随接枝量增加而增加,致使样品外貌粗糙;而后者样品表面的颗粒较小,且其大小与接枝量无关,因而样品外貌较光滑。总之,接枝膜的断面和表面结构为上述机理提供了直接的证据。

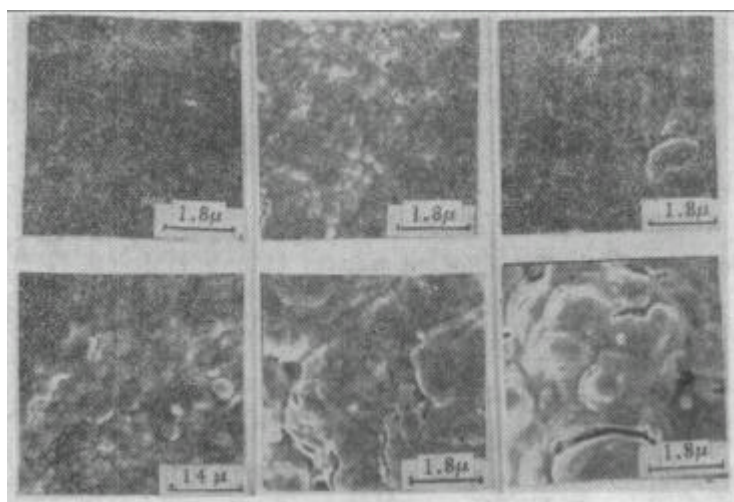


图5 盐酸存在与否,不同接枝量的表面结构照片
上:无酸,下:有酸,接枝量与接枝条件与图4对应的相同

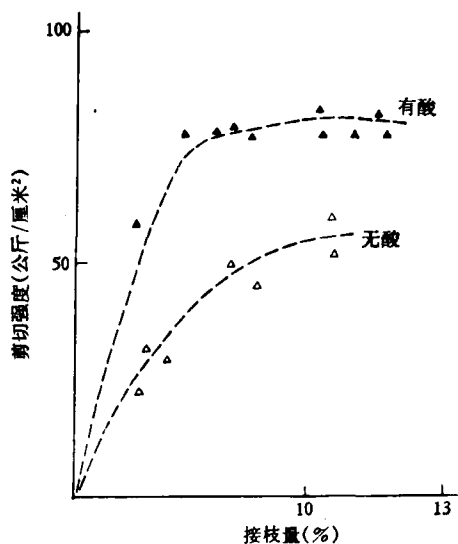


图6 盐酸存在与否,粘接强度与接枝量的关系

6. 接枝膜的粘接强度

接枝共聚物层的结构取决于盐酸的存在与否, 而接枝膜的粘结强度与接枝层的结构有密切的关系。图 6 可知, 盐酸存在大大增加了它的粘接强度。这是因为盐酸存在, 使膜具有聚丙烯酸的最外层, 表面含有较多—COOH 基团的缘故。

致谢: 显微镜照片由梁恕湘同志摄制, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Chapizo, A., *J. Polym. Sci.*, **1962**, 57, 743.
- [2] 段明春、唐荣保、张志平、陈鹤鸣, 辐射化学, 原子能出版社, 1977年, 第87页。
- [3] 陈鹤鸣、张志宏、唐荣保, 高分子通讯, **1979**, (6), 348.
- [4] 特许公报, 昭47—39939.
- [5] Dilli, S. et al., *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **1973**, 11, 711.
- [6] Garnett, J. L. et al., *ibid.*, **1974**, 12, 225.

STUDIES OF THE EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID ON THE RADIATION INDUCED GRAFT COPOLYMERIZA- TION OF ACRYLIC ACID TO POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Chen Heming, Tang Haiou and Sha Meilan

(Chen Guang Institute Chemical Industry)

ABSTRACT

By the direct radiation grafting technique, effects of hydrochloric acid on radiation induced graft copolymerization have been studied. The experimental results show that the presence of hydrochloric acid markedly enhanced the grafted amount of acrylic acid to polytetrafluoroethylene. From the cross section and surface of the grafted film and its thickness change, it is found that grafting takes place on the surface of polytetrafluoroethylene by the presence of hydrochloric acid. The reasons is that the presence of hydrochloric acid will promote existing hydrogen abstraction reactions from the grafted chains to give more grafting sites. The outer-most layer is the homopolymer of polyacrylic acid, which is linked by chemical bond with the grafted copolymer, hence its adhesiveness to epoxy resin becomes greater.