

聚全氟乙丙烯的分子聚集态结构 及其对开裂性能的影响*

周杏茂 贾连达 刘丽 王国英 周恩乐

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本体结晶的全氟乙丙烯 (FEP) 共聚物一般具有球晶形态结构。球晶的发展与完整程度决定于共聚物的分子结构与结晶条件, 所研究的球晶尺寸在几微米至一百多微米之间。界面间的联接分子数, 在试样的分子量增大和结晶温度降低时增加。它显著地影响其开裂性能。材料中联链越多, 其使用性能越好。FEP 在接近其熔点温度退火, 能够改善在 200℃ 的使用性能。

聚全氟乙丙烯(以下简称 Fs-46) 是一种很好的耐高、低温材料, 但在使用过程中有开裂现象。材料性能是由其内部结构决定的。关于 Fs-46 的结构及其对性能的影响, 研究报道不多^[1]。为进一步了解 Fs-46 聚集态结构, 并探讨其对开裂的影响, 对某些 Fs-46 样品的结构形态进行了研究, 分析了结构与性能之间的关系, 提出了一些初步看法。

实 验 方 法

1. 试样制备

Fs-46 采用济南化工厂产品(特殊情况者附以说明), 制成如下样品。

1. 浇铸、熔融结晶; 2. 模压、熔融结晶; 3. 模压片在液氮中冷冻碎裂断面; 4. 导线绝缘层在液氮中冷冻碎裂断面。

2. 电镜样品制备、观察

(1) 透射电镜 (TEM) 样品: 用碳一级复型, 铂投影, 在日立 H-500 型电镜上观察(一般在 75KV 下进行)。

(2) 扫描电镜 (SEM) 样品: 旋转蒸金, 在日立 H-500 型电镜或 HSS-2 型 SEM 上观察。

3. 其它测试

密度采用梯度管法, 在 20℃ 测定。开裂性能用弯条法在 170℃ 十氢萘中测定。 T_g 、 T_c 用粘弹谱仪测定。 T_m 用 DSC 进行测定。

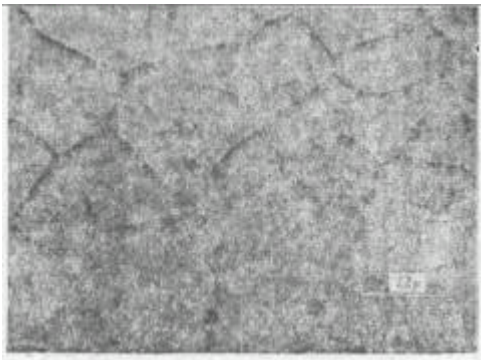
* 1979 年 9 月 11 日收到。

结 果 与 讨 论

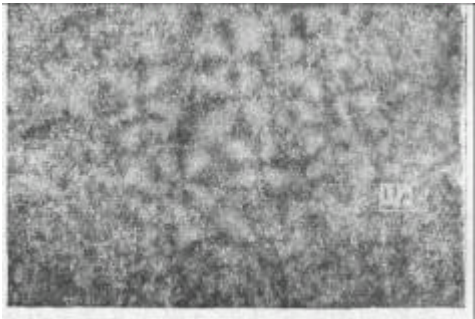
1. 本体结晶形态

将浇铸薄膜熔融结晶,可得到如图 1 的典型球晶,其大小一般为 20~30 微米,最大可达 100 微米以上。从切片、熔融结晶也得到相似的球晶形态,如图 2 所示。

模压试片的激光光散射实验证明, Fs-46 试片,在 Hv 图上观察到有球晶散射特有的



a 下偏光



b 正交

图 1 Fs-46 浇铸、熔融结晶(偏光显微镜)



图 2 Fs-46 切片、熔融结晶 (SEM)

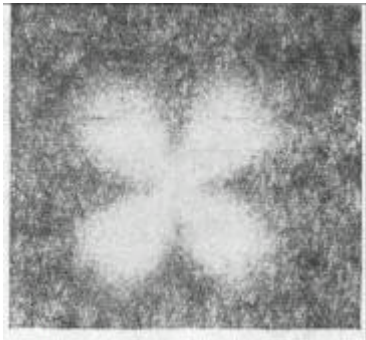


图 3 Fs-46 的激光光散射 (Hv 图)

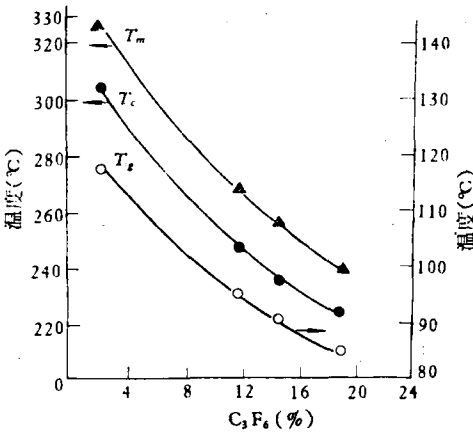


图 4 Fs-46 中 C_3F_6 百分含量与各种温度的依赖关系
(试样系上海合成橡胶研究所提供)

45° 方位角上的四叶瓣(图 3)。以上实验证明,在适当条件下, Fs-46 具有和其它半结晶高聚物相似的球晶结构形态。

球晶大小与试样的分子量及六氟丙烯在 Fs-46 中的含量及分布有关。随着六氟丙烯含量的增加,其 T_m 、 T_c 及 T_g 都随之降低,如图 4 所示。结果表示六氟丙烯含量增加,其分子链柔性增加,有利于结晶的生长,尺寸变大;但氟甲基的引入,破坏了聚四氟乙烯分子的规整性,使结晶形态发生改变。如图 5a、b 所示。当丙烯含量由 2% 增至 19.2% 时,其结晶形态由小而规整的具有消光黑十字的球晶,变成大而不规整的球晶^[2]。

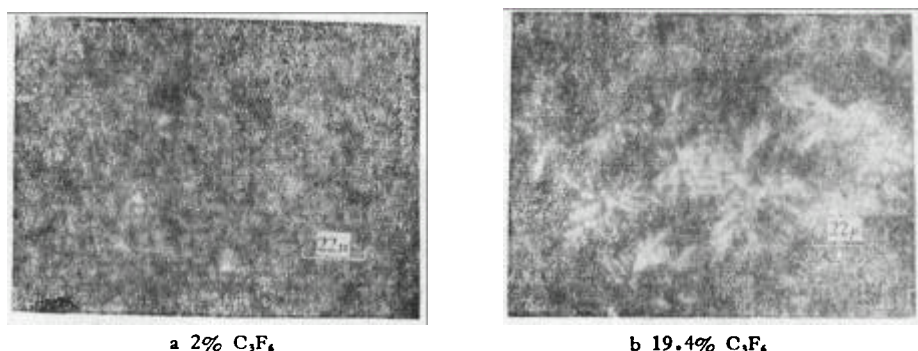


图 5 不同丙烯含量的 Fs-46 在正交偏光显微镜下的形态

2. 断裂面形态

为了研究制品的结构形态与加工、性能间的直接影响,可采用断裂面进行观察。Andrews^[3]指出,结晶性高聚物断裂面结晶形态的规律了解得尚不完整,但已看出它是受晶相、非晶相、联接链的影响。另外断裂时的条件也影响裂纹的产生与扩展,导致断裂面的不同形态。因此,对断面结构形态的分析比较复杂与困难。但用断面研究制品的结构,仍被广泛应用。

观察大量不同的 Fs-46 断面,发现断面的形态为球状(如图 6a、7a 所示)或羽毛、树枝状(如图 6b、7b 所示)。在球状物中,亦明显由中心向四周辐射状发散,并有明显界面;而羽毛、枝状物之间相互交错,无明显界面。它们均由片层组成。

在慢冷或 MI 较大的样品中,断面多呈球状,球的直径由几微米到 100 多微米,同上

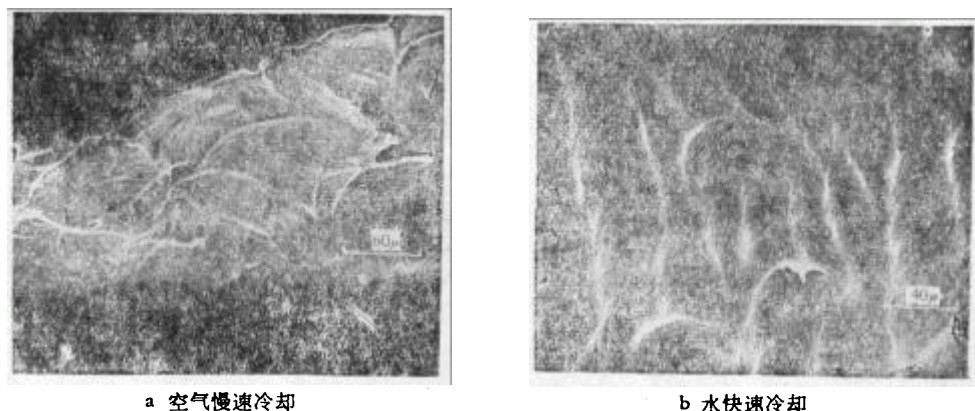
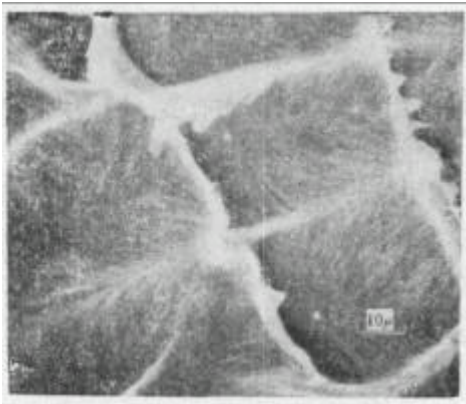
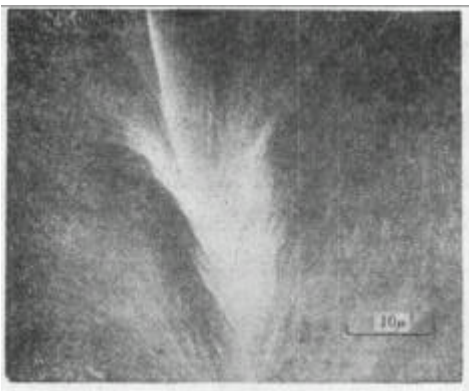


图 6 不同冷却条件下的 Fs-46 导线绝缘层断面形态 (SEM)



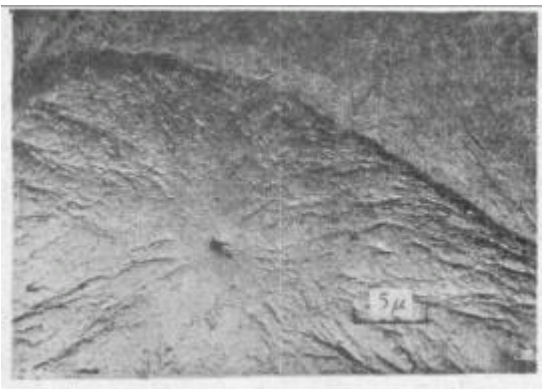
a MI=8



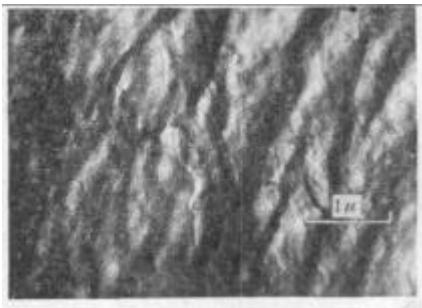
b MI=2

图 7 不同熔融指数 (MI) Fs-46 导线绝缘层断面线态 (SEM)

述熔融结晶的球晶相似。从断面复型的 TEM 图 (图 8 a、b) 可以清晰地看到从中心向四周辐射状发散的球, 它由 200~300 埃厚的片层所组成, 片层尺寸也与一般组成球晶的片晶尺寸相似。另外, 球的边缘有隆起的拽出物 (图 7 a), 拽出物经离子蚀刻后, 即可消失, 而在原位置留下一条深沟 (图 9 a、b)。

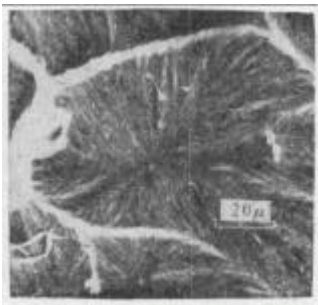


a Fs-46 断面 (TEM)

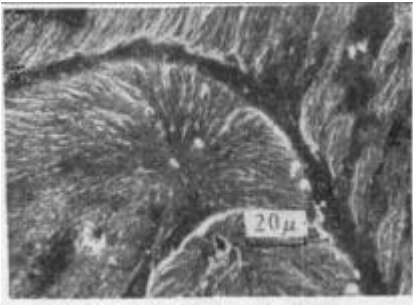


b 为 a 的局部放大 (TEM)

图 8 Fs-46 断面复型 (试样为 Teflon 100×)



a 未蚀刻



b 蚀刻后

图 9 Fs-46 断面蚀刻前后 (SEM)

为了进一步证明半结晶 Fs-46 的断裂面形态是其内部结构的反映, 将非晶的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的断面进行蚀刻, 结果如图 10 所示。PMMA 断面上, 虽有似 Fs-

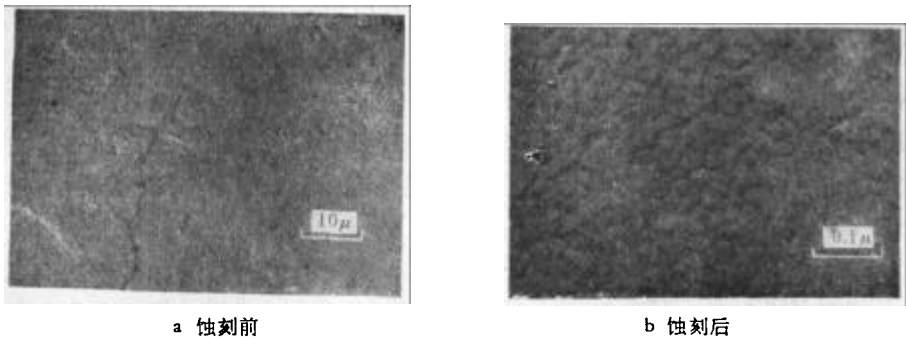


图 10 PMMA 断面蚀刻前后 (TEM)

46 的辐射状条纹,但没有分叉现象,表面较平整.蚀刻后,所有花纹消失殆尽,呈现出本身所固有的粒状结构形态.相反 Fs-46 在蚀刻后仍保留原有形态,即图 9b 所示.以上结果说明形变、断裂、蚀刻等都在 Fs-46 结构较薄弱的各级界面产生、扩展、以至断裂,也说明 Fs-46 断面上的形态与本身结构相关.

另一方面,观察到 Fs-46 断面上球体的顶端方向常与作用力的方向有关,可能是因为 Fs-46 具有极佳的耐低温性能^[4],在液氮中断裂时,在应力作用下产生塑性形变所致.

由于半结晶性 Fs-46 制品中存在多相(晶相、非晶相)、多重形态结构(带状晶、球晶、片晶、镶嵌块)以及同级结构尺寸的多分散性等结构特征,在受外界条件影响下,显示出性能上的差异,从而使断面上的形态随断裂条件的不同而有所差异.有关规律尚待细致深入的研究.

3. 聚集态结构对开裂性能影响的探讨

如上所述, Fs-46 制品基本结构是由片晶形成的球晶;在形态结构的界面易于变形、断裂.如将夹在两片盖玻片之间的熔融结晶 Fs-46 薄膜,将其小心分离,使其局部分别留在盖玻片上,进行显微镜观察,如图 11 所示,均显示完整保留的球晶结构,小部分是沿球晶径向分离的.又如在电子束轰击下,也往往在界面处开裂(图 12).在研究不同的导线绝缘层断面形态与开裂性能之间的关系时,发现枝状的较球状的耐开裂.可能是在枝状结构的交界处,联接分子链较多,因而有较好的耐开裂性能.制品的结构形态与原料规格、加工条件有关,如图 6a、b 和图 7a、b 所示: MI 小或冷却速率快,获得枝状结构;如 MI

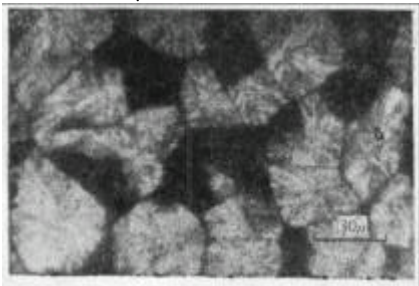


图 11 剥离后的形态(正交偏光)

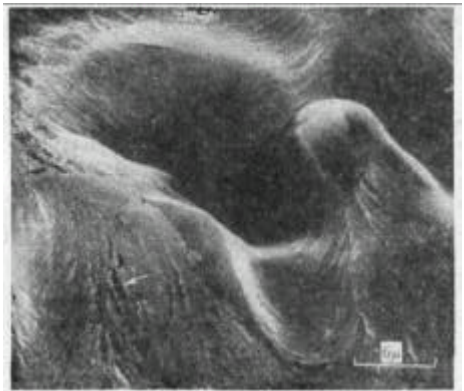


图 12 电子束轰击后的形态 (SEM)

大或冷却速率慢,获得球晶结构。通过导线自绕老化开裂实验结果来看,如 MI 为 2、枝状,在 40 厘米内裂口数为 3; MI 为 8、球状,在 40 厘米内裂口数为 6^[5]。

我们认为,半结晶性高聚物的应力开裂是由于在一定条件下,材料内部存在应力集中的各种缺陷,它是开裂源,只有在它沿着结构比较松散的各级结构单元之间的部位扩展才形成开裂。因此结构形态影响开裂性能的实质是各级界面联接的强弱,虽具有同样形态,而界面间的联接不同,其开裂性能是大不相同的。

为了对上述问题进一步探讨,将 $FS-46$ 的模压片在其熔点下进行了一系列的退火处理,其大尺寸的结构形态是明显的球晶,但细微结构发生了变化^[6]。 $FS-46$ 发生的结构变化虽不清楚,但从聚乙烯结晶研究中^[7]表明:在离熔点较远的低温区退火时,以二次结晶作用和内应力引起的片晶间的位错运动为主,使大分子或链段进一步结晶与完善,导致结晶度和密度的增加与联接分子链的减少。此外还有片层增厚的作用,界面间无序分子链的活动能力随退火温度的升高而增加,形成较多的网孔与新的联接链;其增厚程度在高温区急剧增加^[8],而且增厚作用是不可逆的。从表 1 数据可以看到确有其反应:在低温区

表 1 不同退火处理对开裂性能的影响

退 火 条 件		耐开裂时间	密度 (20℃) (克/厘米 ³)
温度(℃)	时间(小时)		
未退火	0	80 小时不裂	2.148
170	2	80 小时裂 3 片	2.158
170	24	—	2.164
170	168	半分钟全裂	—
200	2	5—7 分钟全裂	2.162
200	24	—	2.168
200	100	6 分钟全裂	—
220	2	80 小时裂 2 片	2.167
220	24	—	2.173
220	168	全不裂	2.180
250	2	全不裂	2.160
250	24	全不裂	2.159

退火,以二次结晶为主,密度增加,联接链减少,耐开裂性能变坏;在中温区退火,二次结晶与片层增厚作用同时产生,密度增加,联接链也增加,而使开裂性能无变化;在高温区退火,以增厚为主,形成网孔与联接链,导致密度的降低与耐开裂性能的提高。由于直接观察联接链的方法目前尚未得到解决,有待于进一步的研究。另外从表 1 数据还可以看到,未退火的样品,耐开裂性能较好,但由于 $FS-46$ 制品,其使用温度常在 200℃ 左右,等于在此温度下退火处理,而使制品开裂性能显著变坏。但在 250℃ 退火后,开裂性能又明显改善。由于不可逆的增厚运动,因此通过 250℃ 退火后,在 200℃ 下使用,可获得较好的耐开裂性能。

致谢:本文中 T_g 、 T_m 、 T_c 系我所张芬玉、蔡玉成同志提供,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Eby, R. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68A**, 269 (1964).
- [2] 周杏茂, 不同六氟丙烯含量对 F8-46 形态结构的影响, 未发表.
- [3] Jenkins, A. D., "Polymer Science," North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 619.
- [4] *The Journal of "Teflon" Du pont* **11**(1), 8—11 (1970).
- [5] 中国科学院长春应用化学研究所, 上海电缆研究所, 昆明电线厂, 氟塑料-46 电缆绝缘层开裂问题的研究, 未发表工作.
- [6] 高分子學會編, "高分子の分子设计 1. 分子设计の基礎" 培风館, 東京都, 1972, 第六章.
- [7] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Academic Press, New York, 1973, Vol. II, Chapter VI, VII.
- [8] Sanchez, I. C., Colson, J. P. and Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4332 (1973).

THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF FEP COPOLYMER AND ITS INFLUENCE ON THE CRACKING BEHAVIOR

Zhou Xingmao, Jia Lianda, Liu Li,

Wang Guoying and Zhou Enle

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In general, bulk-crystallized FEP copolymer possesses spherulitic morphology. The extent of development and perfectness of the spherulites depends upon the molecular structure and crystallization condition of the copolymer. The size of spherulites of the polymer samples studied is in the range of several up to more than one hundred microns. The number of tie chains in the interdomain regions increases with molecular weight and with the decreasing of crystallization temperature of the sample, and has a pronounced effect on its cracking behavior. The more the number of tie chains, the better is the service performance of the material. Annealing at a temperature near the melting point may improve the serviceability of FEP copolymer around 200°C.