

研究简报

聚全氟乙丙烯树脂中六氟丙烯分布问题的探讨*

莫志深 于文汇 刘丽 韩平

(中国科学院长春应用化学研究所)

聚全氟乙丙烯树脂(以下简称 FEP)是四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。目前对 FEP 尚无适当溶剂,所以不能用 C^{13} 高分辨 NMR 测定共聚单体在共聚物中的分布,故采用 X 射线衍射方法测量晶格常数和结晶度,以及密度与熔点的测定,对国产不同聚合体系 FEP 中的六氟丙烯分布问题进行探讨。

图 1 比较了聚四氟乙烯 (PTFE) 及 FEP 的 X 射线衍射谱 (23°C)。在 FEP 共聚物中除了 (100) 晶面衍射峰外,尚有微弱的 (110), (200) 等晶面衍射峰,可以看出, FEP 的衍射谱基本上保持了 PTFE 的特征。但共聚物 FEP 比均聚物 PTFE 的 (100) 峰显著减弱、并随六氟丙烯含量的增加衍射强度渐次减小,而非晶峰的衍射强度渐次增大, (100) 峰的位置也缓慢地向小角度移动。随着六氟丙烯含量的增加,其它晶面的衍射峰逐渐减弱以至消失。

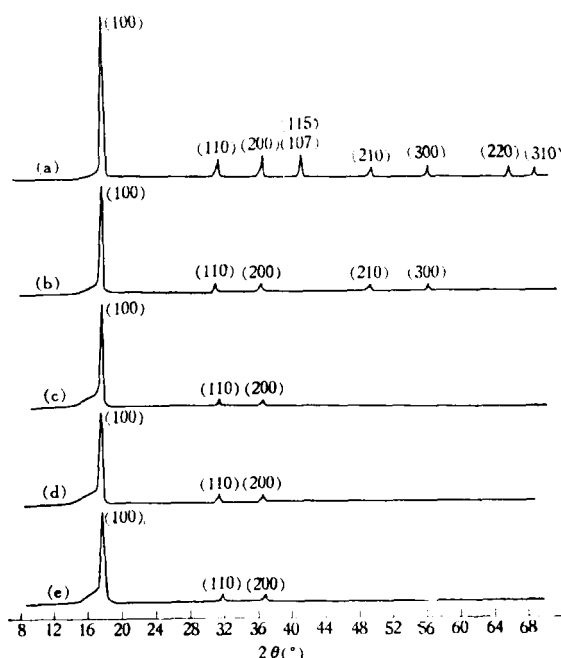


图1 PTFE 及 FEP X射线 ($\text{CuK}\alpha$) 衍射谱
曲线 (a) 为 PTFE; (b) — (e) 为 FEP; 六氟丙烯含量
分别等于 2.0, 11.9, 14.6, 19.2% (重量)

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1979 年 10 月 19 日收到。

PTFE 与不同六氟丙烯含量 FEP 的衍射图基本上相似(图 2),可以认为它们具有相似的结构。

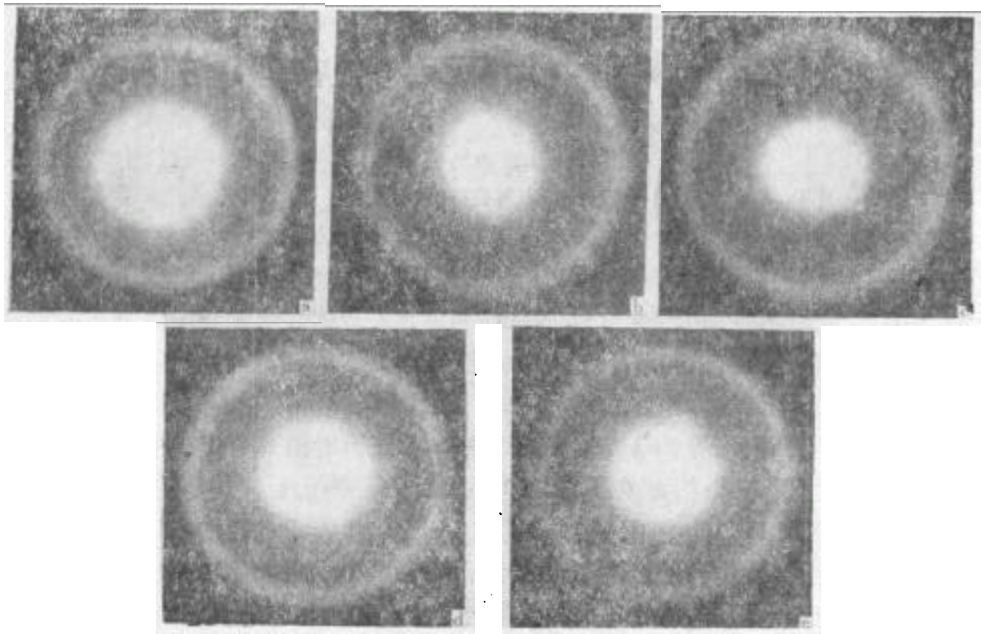


图 2 PTFE 及不同六氟丙烯含量 FEP 的 X 射线 (CuK α) 衍射图
(a) 为 PTFE; (b) — (e) 为 FEP, 六氟丙烯含量分别等于 2.0, 11.9, 14.6, 19.2% (重量)

表 1 系在 23℃ 测得 PTFE 及不同聚合体系国产 FEP 的 d 值。文献报道在 19℃ 以上 PTFE 具有六方晶系结构^[1], 而 FEP 衍射图与 PTFE 相同, 故按六方晶系公式计算晶格常数^[2]。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h^2K^2 + K^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

由表 1 看到 FEP 的晶格常数比 PTFE 稍大。在不同聚合体系的 FEP 中, 尽管六氟丙烯含量相近, 乳液法及气溶分散法聚合的 FEP 其晶格膨胀较悬浮法要大一些。

表 1 PTFE 及不同聚合体系的 FEP (23℃) 的晶格常数 a 和 b 值

聚合类型	样品编号	C ₃ F ₆ % (重量)	$d_{(100)}$ (Å)	$a = b$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$a = b$ (Å)	$\overline{a = b}$ (Å)
—	PTFE	0	4.90	5.65	2.82	5.64	5.65
乳液法	沪试-12	15.0	4.92	5.68	2.84	5.68	5.71
	有 76-30	16.7	4.94	5.71	2.87	5.74	
	有 75-07	18.1	4.99	5.76	2.85	5.70	
气溶分散法	75-100T-6	11.9	4.92	5.68	2.85	5.70	5.70
	TD-76-137	14.6	4.94	5.71	2.85	5.70	
	75-100-D4	16.9	4.94	5.71	2.85	5.72	
悬浮法	济 75-2-33	14.8	4.90	5.65	2.83	5.66	5.67
	济 76-2-152	15.8	4.93	5.69	2.83	5.66	
	济 78-41	18.5	4.93	5.69	2.84	5.68	

从图 3 可以看出,随着六氟丙烯含量的增加, FEP 的 (100) 晶面间距缓慢增大,这可能是由于体积较大的一CF₃侧基作为一个缺陷嵌入晶区^[3],导致标志晶胞大小的晶面间距逐渐增大.从图 3 还可看出,乳液法及气溶分散法 FEP 的晶面间距较悬浮法稍高. Beevers 等^[4]曾用 X 射线衍射方法研究了丙烯腈 (AN) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的嵌段、接枝、无规共聚物,结果指出,嵌段和接枝共聚物对晶面间距影响不大,与两种均聚物的简单混合物的晶面间距相近.但无规共聚物则明显地区别于上述两种共聚物,它的晶面间距值随 MMA 含量的增加而明显地增大(图 4). 有关 FEP 聚合过程的研究已经指出^[5],四氟乙烯的竞聚率 $r_1 = 10-20$,而六氟丙烯的竞聚率 r_2 接近于零,这就说明六氟丙烯不能均聚,因此 FEP 主要是属于无规共聚.

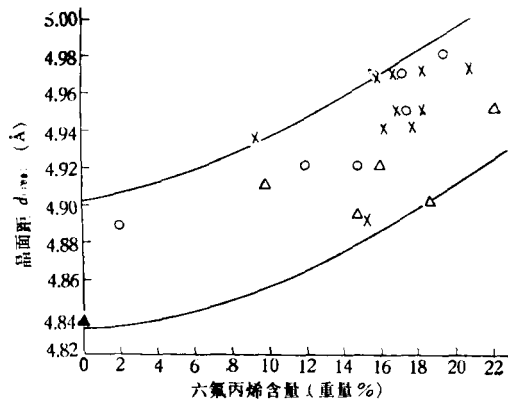


图 3 不同聚合体系的 FEP 的六氟丙烯含量对晶面间距的影响
▲聚四氟乙烯; ○气溶分散聚合;
△悬浮聚合; ×乳液聚合

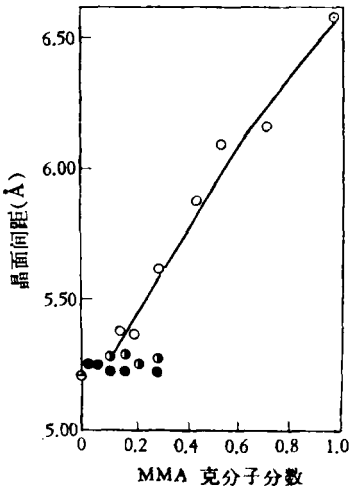


图 4 NA 与 MMA 嵌段、接枝、无规共聚对晶面间距的影响
●嵌段; ○接枝; ○无规;
⊖ PMMA; ⊕ PAN

从表 2 可以看出,虽然样品的六氟丙烯含量接近,但用悬浮法聚合的 FEP 其结晶熔点较高,其平均值悬浮法 FEP 比乳液法高 18℃. 表 2 还表明,悬浮法 FEP 的平均熔融热比乳液法要高 342 卡/克分子,而气溶分散法 FEP 的结晶熔点与熔融热和乳液法接近.

表 2 不同聚合体系的 FEP 的结晶熔点及熔融热

聚合类型	样品编号	C ₃ F ₆ % (重量)	T _m (℃)	ΔH (卡/克分子)
悬 浮 法	济 75-2-33	14.8	274	1256
	济 75-2-120	16.1	274	1324
乳 液 法	有 75-26	14.7	255	884
	有 75-24	16.8	256	1014
气溶分散法	合 75-100-D4	17.0	257	1044

产生这一结果的原因,应该是由于悬浮法 FEP 的结晶度或密度较高,而乳液法 FEP 的结晶度或密度较低. 从表 3 可以看出,在三个聚合体系中以悬浮法 FEP 的密度和结晶度为最高.

表 3 不同聚合体系的 FEP 的密度与结晶度

聚合类型	样品编号	C ₃ F ₆ % (重量)	d ₁₀ (克/厘米 ³)	x _c (%)
悬 浮 法	济 76-2-152	15.8	2.151	48.0
	济 78-41	18.5	2.156	47.2
乳 液 法	有 76-34	15.1	2.142	43.7
	有 76-24	16.4	2.138	42.1
气溶分散法	TD-76-137	14.6	2.139	43.6
	合 75-100-D4	16.9	2.134	42.1

前面已指出, FEP 的结晶结构与 PTFE 相似, 故 FEP 的结晶结构主要是由 $-(CF_2)_n-$ 链段所组成。由此可推论, 在结晶度或密度较高的悬浮共聚物中应该有较长的 $-(CF_2)_n-$ 序列, 即 $-CF_3-$ 比较集中地嵌入分子链中。在乳液和气溶分散共聚物中, $-CF_3-$ 分布较均匀, $-(CF_2)_n-$ 序列则较短。对 FEP 聚合过程单体转化率的分析^[6], 自由表面形态结构的研究^[7], 以及红外组份分析^[8]都证实了这个结果。

参 考 文 献

- [1] Clark, E. S. and Muss, L. T., *Z. Kristallogr.*, **117**, 119(1962).
- [2] Pasternak, R. A., Burns, G. L., Heller, J., *Macromolecules*, **4**(4), 470(1971).
- [3] (a) Eby, R. K., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68A**, 269(1964).
 (b) Bolz, L. H., Eby, R. K., *ibid.*, **69A**, 481(1965).
 (c) Colson, J. P., Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3511(1966).
 (d) 史观一, 高分子通讯, No.5, 298(1979).
- [4] Beevers, R. B., White, E. F. T., Brown, L., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1535(1960).
- [5] 高国经, 陈东霖, 孙家珍, “聚全氟乙丙烯的研究”, 中华人民共和国科学技术委员会出版, 1965年12月, 北京。
- [6] 中国科学院上海有机化学研究所, 氟塑料-46聚合工艺试验, (1974.10—1975.9), 未发表。
- [7] 张伯兰, 高分子通讯, No.5, 274(1979).
- [8] 吴雅南、姚海文, 未发表工作。

A STUDY ON THE SEQUENCE DISTRIBUTION OF HEXAFLUOROPROPYLENE IN FEP COPOLYMERS

Mo Zhishen, Yu Wenhui Liu Li and Han Ping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The degree of crystallinity and lattice parameters of FEP copolymers polymerized with different methods and with various hexafluoropropylene contents were determined by X-ray diffraction method. Studies were also made on their density, melting point, heat of fusion and composition.

It is shown from our results that the monomeric sequences of hexafluoropropylene are more uniformly distributed in the molecular chains of the copolymers obtained by emulsion and dispersion polymerization than that obtained by suspension polymerization.