

聚全氟乙丙烯树脂的弱点与应力开裂行为*

于文汇 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用金相显微镜等方法确认了国产 FEP 树脂的脆性断裂图案是断裂曲线,曲线中心为弱点。FEP 的应力开裂性能主要取决于弱点密度。分子量、分子量分布、端基浓度以及聚集态结构影响弱点密度的大小,指出末端基和低分子量组分是形成弱点的主要原因。

聚全氟乙丙烯树脂 (FEP) 是一种性能优异的高分子材料,但其制品存在早期开裂现象,限制了它的应用。Wolock 等^[1]在考察聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的断裂时,曾提出弱点(这里的弱点是指应力破坏时材料对力的响应最薄弱的地方)的概念,并定性地探讨了弱点与分子量的关系。从弱点的角度研究 FEP 的报道尚少,本文通过断裂现象考察了弱点与耐开裂性能的关系以及影响弱点的因素。

实 验 方 法

1. 样品制备

国产 FEP 粒子夹于两层铝箔间,在 320—340℃,以 50 公斤/厘米²的压力制成 70 × 50 × 2 毫米³的试片,空气中冷却至室温,再将试片置于液氮中充分冷冻,取出迅速弯断。

2. 显微镜的观察与计算

用国产 XJB-02 型金相显微镜观察 FEP 脆性断裂面上的抛物线状图案,中心亮点称为弱点(图 1)。放大倍数 M ,视野直径为 D ,观察到样品的实际面积为 S 。

$$S = \pi \cdot (D/2M)^2$$

每个样品取不同部位计数 60 次,若平均值为 $\bar{X}$,则每平方毫米的弱点数为 $\bar{n}$ 。

$$\bar{n} = \bar{X}/S$$

我们称 $\bar{n}$ 为弱点密度(表 1)。

若把 FEP 的断裂曲线近似看作直径为 d 的圆形,则有

$$1/\bar{n} = \pi \cdot (d/2)^2$$

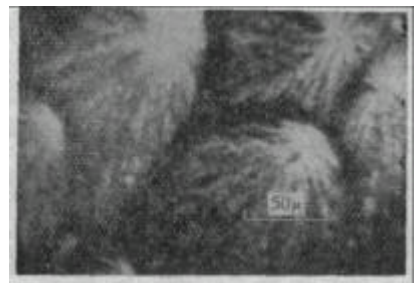


图 1 FEP 在液氮下的脆性断裂表面的金相显微镜照片

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1979 年 11 月 13 日收到。

表 1 FEP 典型样品的标准偏差与相对标准偏差

样品编号	$\bar{n}$ (个/毫米) ²	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}/\bar{n}$ (%)
有 75-24	55	3	6
有 75-09	145	4	3
济 75-47	310	16	6
悬 -21	3530	400	12

式中 d 表示断裂曲线 (d_w) 的大小 (表 2)。

3. 其它测试方法

(1) 应力开裂时间参照 ASTM-1693-70 的弯条法测定, 在 $170 \pm 1^\circ\text{C}$ 的 + 氢萘中进行, 用树脂开裂 50% 的时间 t_{50} 表示^[2]。

(2) 熔融指数用吉林大学生产的熔融指数测试仪测定。单位负荷下每 10 分钟流出熔体克数为熔融指数^[3]。

(3) β 值为单位负荷的熔体流出量 Q/K 与负荷 K 作图的直线斜率

$$\Delta(Q/K)/\Delta K = \beta^{[3]}.$$

(4) 低温介电损耗: 采用日本安藤电气株氏会社产 TR-10C 型电桥测试, 频率为 30 K Hz^[4]。

(5) 自由表面的制备和观察条件见文献[5]。

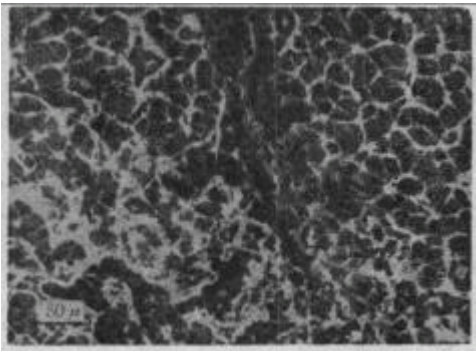
(6) 比重用氯仿与溴仿配制成梯度管在 20℃ 测定^[6]。

(7) 激光光散射采用自制 Stein 式激光光散射仪 (He-Ne 激光管) 照相得到光散射图, 用 $R = u\lambda/4\pi \sin(\theta/2)$ 计算球晶大小, d_w 表示球晶的直径^[7]。

结 果 与 讨 论

1. FEP 断裂图案的辨认

FEP 的脆性断裂图案很象球晶结构 (图 1), 但是它的产生是在低温下受外力作用的结果, 因此又可能反映断裂的力学过程^[8]。Wolock 等人在研究 PMMA 的断裂时, 定性地讨论了力的方向和温度对断裂曲线的影响, Lednický 等进一步指出, 断裂曲线可用某种函数描述^[9]。对于半结晶型高聚物, 球晶材料的本征结构, 在 T_g 以下它的大小不应该随



(a)



(b)

图 2 同一 FEP 试片在不同温度下脆性断面的 SEM 照片
(a) -196°C ; (b) -100°C

外界条件而变化。

首先,对同一 FEP 试片向不同方向弯断,结果表明,不论作用力方向如何,抛物线的顶端总是向着力的传播方向,其下部则与力的走向一致。而这种曲线正是各向同性材料 PMMA 断裂曲线的形状^[9,10]。

其次我们考察了在脆性断裂范围内,温度对弱点密度的影响。从图 2、3 可见,随温度升高其弱点密度显著减小。与 PMMA 在不同温度下断裂的情况相似。

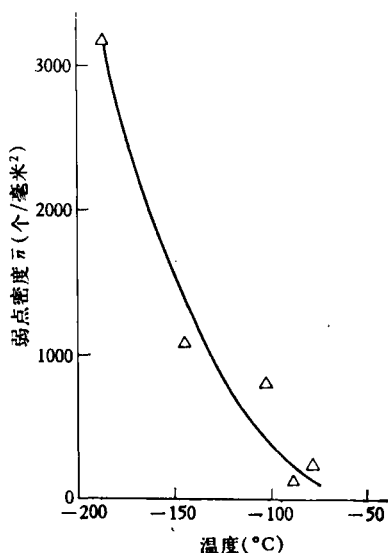


图 3 FEP 弱点密度与温度的关系

第三,从图 4 可见,FEP 样品在 45° 方位角上出现四叶瓣图形,证实 FEP 确有球晶结构^[7]。但由此得到的球晶尺寸和断裂曲线的尺寸并不一致,而且球晶很小的样品其断裂曲线的尺寸却很大,反之亦然,如表 2 所示。

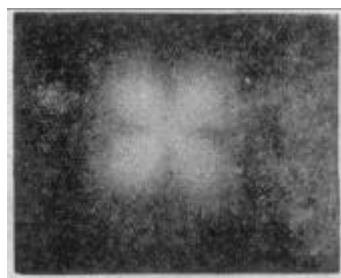


图 4 FEP 的激光光散射 Hv 图

表 2 FEP 的球晶与断裂曲线的比较

样品编号	$d_{球} (\mu)$	$d_{断} (\mu)$
有 77-06	1.5	131
有 76-24	1.8	120
济 75-2-120	4.9	107
济 78-41	7.1	41
76-60-46	12.1	50

综上所述,我们认为 FEP 脆性断裂图案在这样大的尺度上并不具有本征结构的特征,而具有断裂曲线的特征,曲线中心为弱点。

2. 弱点密度与应力开裂时间的关系

图 5 表明,尽管测试分散性较大,弱点密度与应力开裂时间仍然存在明显的依赖关系,即随弱点密度增加,FEP 的应力开裂时间变短。对于不同的聚合体系,其应力开裂时间都主要取决于弱点密度。

3. 影响弱点密度的因素及对应力开裂时间的解释

(1) 熔融指数 图 6 表明,熔融指数在较大范围内影响弱点密度,这可能由于熔融指数很大时,FEP 树脂含有较多小分子的缘故。可是当熔融指数变化不大时,弱点密度仍有非常大的变化。在分子量分布相同的条件下,有如下关系

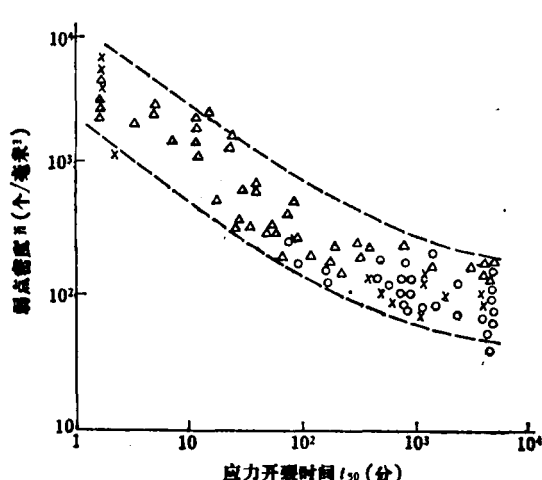


图5 FEP 弱点密度与应力开裂时间的关系

×气液分散聚合; ○乳液聚合; △悬浮聚合

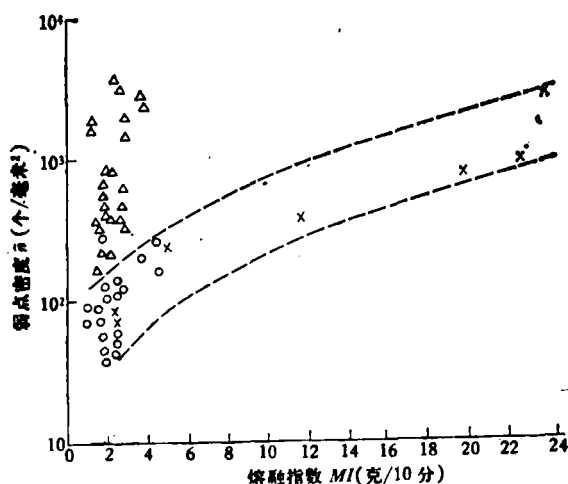


图6 FEP 熔融指数对弱点密度的影响

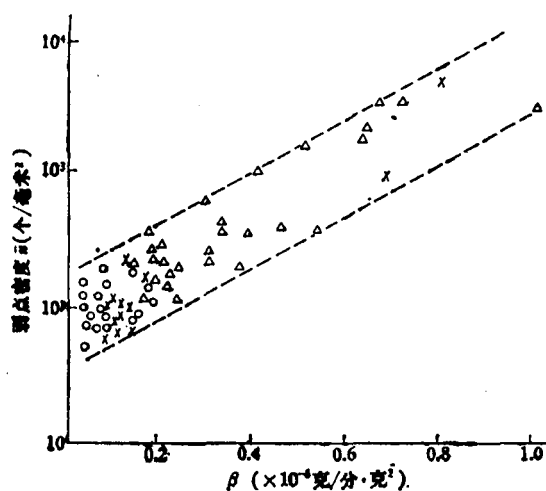
△悬浮聚合; ○乳液聚合; ×气液分散聚合

$$\lg MI = -3.4 \lg \bar{M}_w + K$$

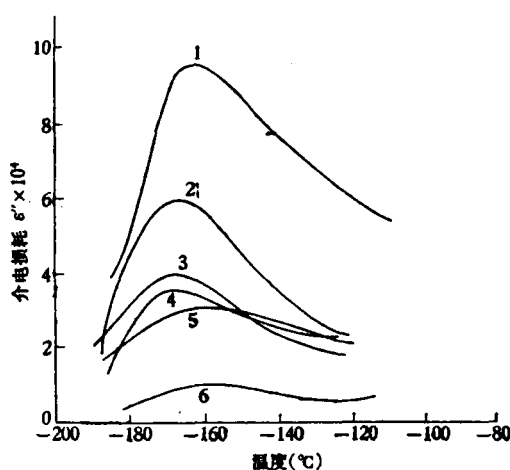
由此式可估算出,当熔融指数 (MI) 变化较小时,重均分子量 ($\bar{M}_w$) 则基本上不变,此时应考虑其它因素的影响。

(2) 分子量分布 在 FEP 的六氟丙烯含量相近时,我们用 β 值半定量地反映 FEP 分子量分布的宽窄。图 7 表明,弱点密度值随 β 值增加而显著地增大。在 $\bar{M}_w$ 基本不变时, β 值越大,则 M_n 越小,这样由此形成的弱点密度就越大,其耐开裂性能也越差。

(3) 端基浓度 据文献报导^[11], FEP 的介电损耗 δ 峰 (-160°C 至 -170°C) 相应于 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基团的运动,由聚合得到的 FEP 树脂烘烤处理后大多数 $-\text{COOH}$ 都转变为 $-\text{CF}_2\text{H}$,因此 FEP 介电损耗 δ 峰的高低反应了 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端基的多少,图 8 表明, δ 峰

图7 FEP 的 β 值对弱点密度的影响

×气液分散聚合; ○乳液聚合; △悬浮聚合

图8 FEP 介电损耗 δ 峰谱图

1. $\bar{M}_n = 1770$; 2. $\bar{M}_n = 2500$; 3. $\bar{M}_n = 145$;
4. $\bar{M}_n = 55$; 5. $\bar{M}_n = 33$; 6. $\bar{M}_n = 51$

越高即端基浓度越大,其弱点密度也越大。

(4) 聚集态结构 从表 3 可见,球晶越大,弱点密度也越高,因为聚集态结构越规整,结构之间联接部分越少,即对力的响应较弱的区域越多,弱点密度越大。耐开裂性能越差。

表 3 FEP 的球晶大小与弱点密度的关系

样 品 编 号	$d_{球} (\mu)$	$\bar{n} (\mu)$
有 77-06	1.5	74
济 76-2-152	1.7	94
济 75-2-120	4.9	110
济 78-4-1	7.1	720
76-60-46	12.1	500

FEP 自由表面的观察结果也指出^[5],对同一聚合体系,片层结构规整的其弱点密度较高,而无规片层结构其弱点密度较低(表 4),解释同上。

表 4 FEP 自由表面结构与弱点密度的关系

样 品 编 号	聚合体系	片层结构	$\bar{n} (\text{个/毫米}^2)$
济 75-2-33	悬 浮	无规片层	170
济 240	悬 浮	规整片层	2240

(5) 比重 图 9 表明,同一聚合体系,弱点密度随比重的增加而逐渐增大,比重的增加可能是由于 FEP 树脂中有较多的低分子量组分的缘故。

(6) 热处理 FEP 试片在 200℃ 经两小时退火后,其弱点密度增加(表 5)。

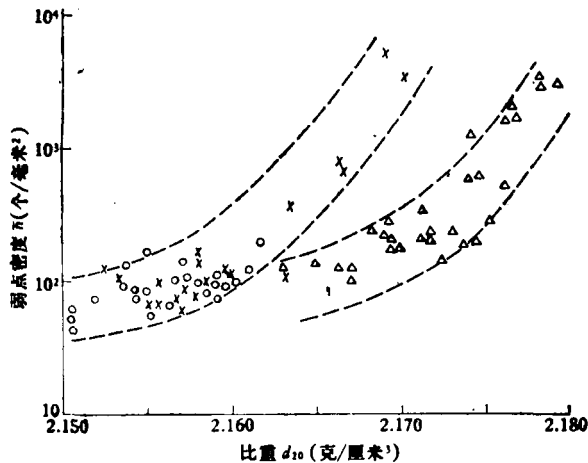


图 9 FEP 比重对弱点密度的影响
△悬浮聚合;○乳液聚合,×气溶聚合

表 5 热处理对 FEP 弱点密度的影响

济 74-28 样品	$\bar{n} (\text{个/毫米}^2)$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}/\bar{n} (\%)$
未 退 火	114	7	5
退 火 后	188	9	5

其次, FEP 熔融后慢速冷却的弱点密度比快速冷却要大得多(图 10)。因为在外界条件改变时,分子排列的规整程度必然要产生变化,因而在断裂时可暴露出来的弱点数也不一样。

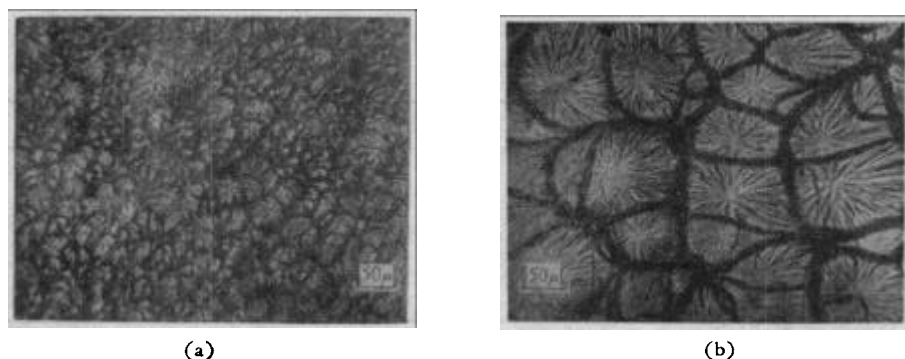


图 10 同一 FEP 试料熔融压片后,不同冷却速度的脆性断裂表面的相差显微镜照片

(a) 慢速冷却 (2°C/分); (b) 在水中淬火

参 考 文 献

- [1] Wolock, I., Kies, J. A., Newman, S. B., "Fracture", Ed. Averbach, B. L., et al., Wiley, New York, 1959, p. 250.
- [2] 中国科学院长春应用化学研究所氟塑料开裂研究小组, F-46 树脂耐开裂性能的评价, 塑料工业, 待发表.
- [3] 贾广志、傅铁垣、宫秀芬, 国产 F-46 树脂熔融指数的测定及其影响因素, 塑料工业, 待发表.
- [4] 李树忠, 未发表工作.
- [5] 张伯兰, 高分子通讯, 1979(5), 274.
- [6] 刘丽、姜炳政, 未发表工作.
- [7] 张建国、姜炳政, 未发表工作.
- [8] Kireenko, O. P., Marichin, V. A., Miasnikova, L. P., *J. Polym. Sci., Part C*, **38**, 363(1972).
- [9] Lednicky, F., Pelzbauer, Z., *Int. J. Polym. Mater.*, **2**, 149(1973).
- [10] Rosen, B., "Fracture Processes in Polymeric Solids." Wiley, New York, (1964).
- [11] Eby, R. K., Wilson, F. C., *J. Appl. Phys.*, **33**, 2951(1962).

THE FLAW AND STRESS-CRACKING PERFORMANCE OF FEP COPOLYMERS

Yu Wenhui and Jiang Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

The pattern of a brittle fracture surface of FEP copolymer is confirmed as fracture curve and the center of each curve is a flaw.

The stress-cracking performance characterized by t_{50} mainly depends on the flaw density $\bar{n}$ in a semiquantitative manner. The molecular weight, molecular weight distribution, end group concentration and supermolecular structure would affect the flaw density in such a way that the larger the low molecular weight fraction, the higher is the flaw density.