

全氟乙丙烯共聚物的超分子结构 与结晶性质*

史观一 张国光** 乐俊士

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文用激光小角光散射技术研究了全氟乙丙烯共聚物的超分子结构。发现它的结晶形态主要依赖于熔体温度。当共聚物从 315—320℃ 以下降温结晶时得到无规排列晶片所固有的圆对称散射图象。从 315—320℃ 以上温度冷却时, 形成球晶结构。这些结果与 DSC 测得的结晶性质之间存在对应关系。结晶性质在上述温度区间上下也有突变。这些结果可用熔体中存在有序微区来解释, 它在结晶时起晶核的作用, 在温度高于 315—320℃ 时消失。

半结晶聚合物一般形成球晶, 但近年内发现聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、纤维素等聚合物也形成棒状结构, 有时还发现有晶片无规堆积的超分子结构存在^[1-4]。最近 Mandelkern 与 Stein 等在高密度聚乙烯中也发现多种类型的超分子结构^[5,6]。因此, 对结晶聚合物形态的系统研究引起了人们的兴趣。

全氟乙丙烯共聚物 (FEP 共聚物) 的形态较少为人们研究。Eby^[7] 与周杏茂等^[8] 认为它具有球晶形态结构, 但尚未有人对它的超分子结构进行系统研究。本文用小角激光光散射技术 (SALS) 和偏光显微镜对熔融结晶的 FEP 共聚物中存在的多种超分子结构进行表征, 并研究了熔体温度等因素对其结构的影响, 同时结合差示扫描量热仪 (DSC) 测定的结晶性质, 对共聚物中形成各种超分子结构的原因进行探讨。

实 验 部 分

光散射实验采用自制的照相法小角激光光散射装置), 仪器的结构同 Stein 等的设计^[9]。观察时将薄膜试样放在显微镜玻片之间, 在照相底片上摄下观察到的 H_V (入射光垂直偏振, 散射光水平偏振) 图象, 并用 Carl Zeiss Amplival Pol. u. 偏光显微镜对试样作对应的观察。试样厚度约 20—30 μ 。

结晶曲线用 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热仪测定。试样开始冷却结晶前, 先加热到指定温度, 保温 15 分钟, 以消除热历史的影响。仪器的温度及热量量程用纯的铜、铅与锡校正。

* 1981 年 8 月 27 日收到。

** 上海交通大学应用化学系研究生, 中国科技大学三系 1977 年毕业生王自云、张慧君参加部分工作。

本文所用试样为乳液悬浮法合成的国产试样及 du Pont 的 FEP 100、140 及 160 等, 其主要数据见文献[10].

结 果 与 讨 论

FEP 共聚物的超分子结构

我们在熔融结晶的 FEP 共聚物中发现了晶片无规堆积、棒状结构和球晶等三类超分子结构, 有时还观察到棒状晶体与球晶共存的结构。此种共聚物的形态明显地依赖于熔体的温度。无论是在恒定速度降温结晶的试样中, 还是从熔体骤冷到某一温度进行等温结晶的试样中, 均存在这种依赖性。

当试样加热到 FEP 共聚物熔点以上温度, 但低于 310—320°C 时, 以 5°C/分或更快速度降温, 均得到图 1(a) 所示的 H_V 光散射图象。这种图象具有圆对称性, 其强度随散射角的增大而减小, 与方位角 μ 无关。这是属于尺寸比入射光波长小的无规排列的晶粒的散射。图 1(b) 是正交偏振光下的显微摄影。

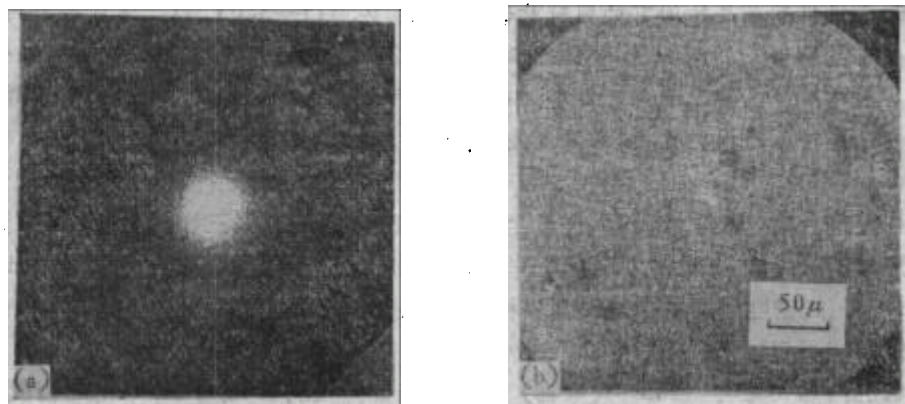


图 1 从 310°C 冷却结晶的 FEP 共聚物的 H_V 光散射图 (a) 及正交偏振光下的显微摄影 (b)

当试样加热到 315—320°C 以上, 然后以 5°C/分冷却到室温, 则观察到图 2(a) 所示的 H_V 图象。该图象虽由四叶瓣组成, 但在很小角度时仍有一定强度, 具有类似乒乓板的外形。根据 Mandelkern 的分类, 它属于不完善或退化球晶, 反映其外形及内部结构的不完善。

随着熔体温度的升高, 在各种 FEP 共聚物中均观察到四叶瓣图象的变小。由于四叶瓣的大小反映球晶的尺寸, 叶瓣变小表示球晶在增大, 图 2(b) 是正交偏振光下的显微照片, 也说明球晶随熔体温度升高而增大。

除了熔体温度影响球晶尺寸外, 冷却速度也有影响。对于从 330°C 冷却结晶的试样来说, 在冷却速度为 2.5—70°C/分的范围内, 随着冷却速度的增加, 观察到球晶的变小。若用冷水淬火时, 则得到图 1 所示的圆对称 H_V 图象。这说明冷却速度过大时, 晶片来不及发展成为球晶而形成无规取向的晶粒。

若进一步提高熔体温度, 超过 400°C 后, 在 FEP100 中, 观察到十字型 H_V 散射图象 (图 3(a))。这种图象在方位角 $\mu = 0$ 及 90° 方向有最大强度, 并在此方向展开, 其强度也是随散射角的增大单调地减少。这是相当于长轴方向与最大极化率方向的夹角 $\omega =$

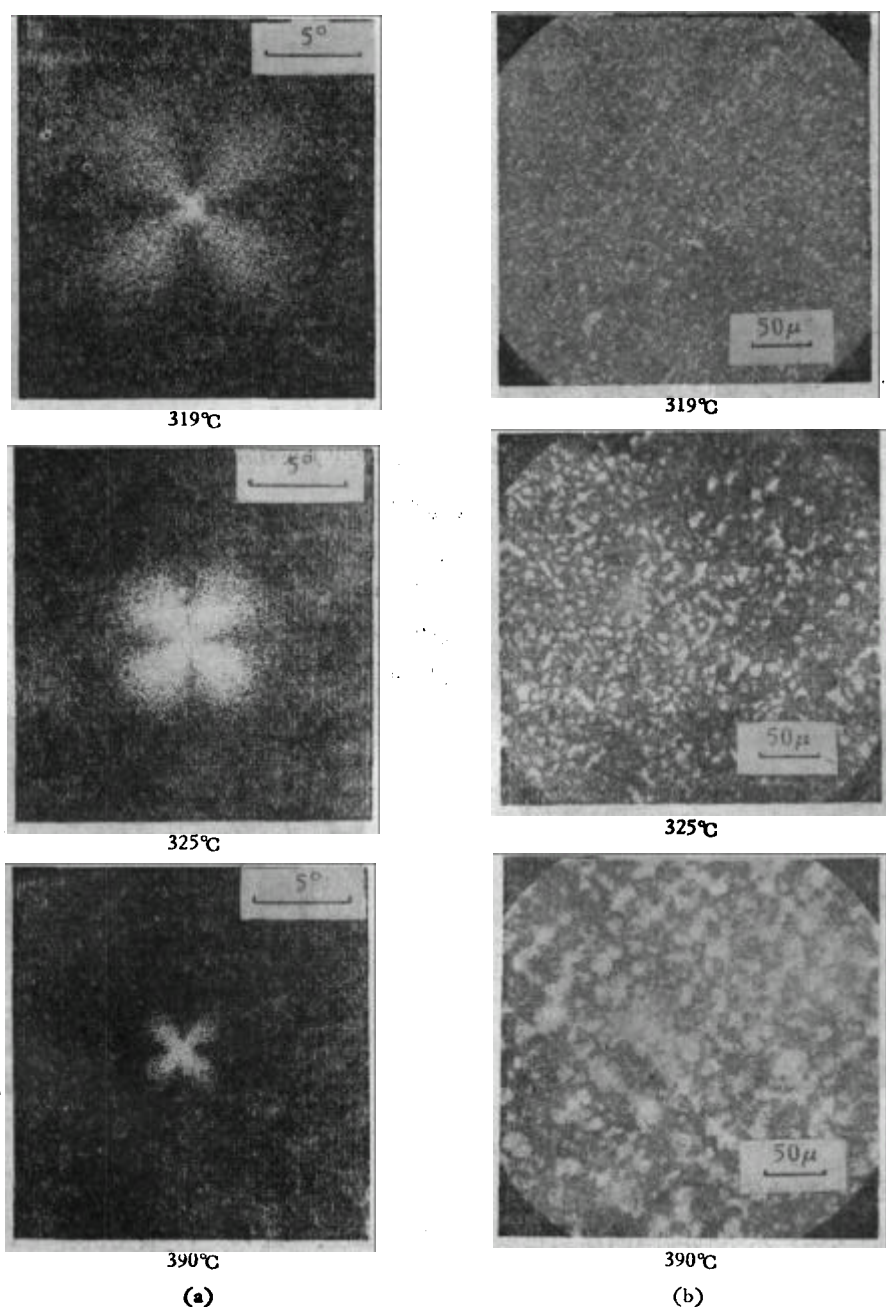


图2 FEP 共聚物的 Hv 图及正交偏振光下的显微摄影随熔体温度的变化
图下数字表示熔体温度, Hv 图上标尺表示散射角度

45° 的互不相干的孤立棒的散射。此时, 试样的分子量对其超分子结构是有影响的。加热到400℃以上, 分子量最小的 FEP 100 (熔融指数 $MI = 6.5$ 克/10 分) 最易形成棒状结构, 而分子量居中的 FEP 140 除生成棒晶外同时还保留球晶结构, 见图 3(b)。分子量最大的 FEP160($MI = 1.1$) 则仍形成球晶。

图 4(a) 是将共聚物加热到 310℃ 然后骤冷至 247℃ 进行等温结晶 30 分后得到的

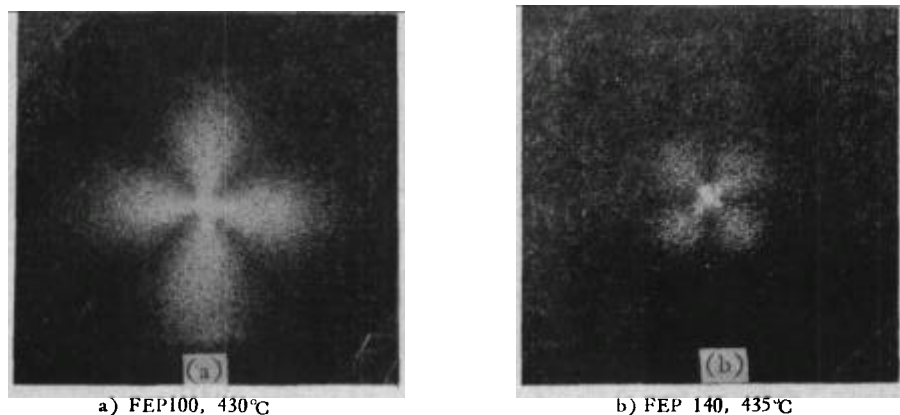


图3 从400℃以上温度冷却结晶的FEP共聚物的Hv图

Hv图。该图也呈十字型,但中心光斑较大,其强度在 $\mu = 0$ 及 90° 方向的发散较慢,说明这是尺寸较小的棒。随着结晶时间增加,中心光斑缩小,十字型图象也比较集中,说明棒晶变大。结合DSC的测量可以阐明,在骤冷过程中已形成无规排列的晶粒,在等温结晶过程中,晶粒重整向棒晶转化。如果将共聚物加热到325℃再骤冷到247℃进行等温结晶,则仍得到球晶所固有的四叶瓣Hv图象(图4(b))。

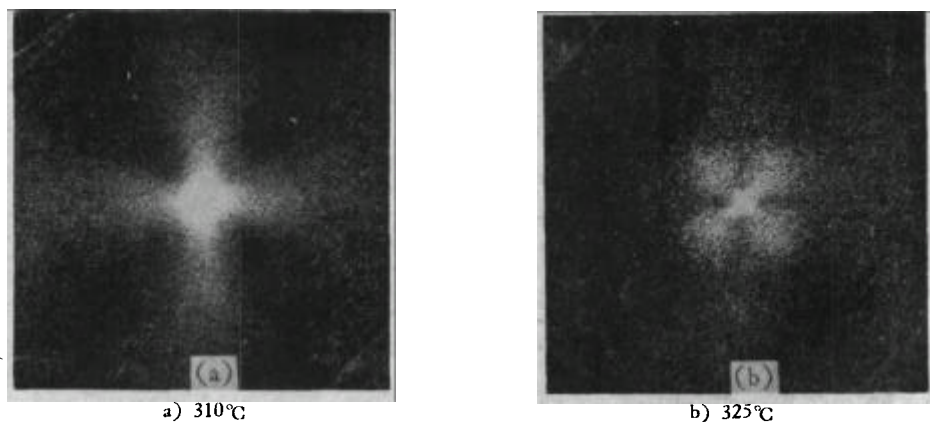


图4 247℃等温结晶的FEP共聚物试样的Hv图 图下数字表示熔体温度

FEP共聚物的结晶性质

我们发现,共聚物的结晶性质也依赖于熔体温度。将10—15毫克试样在DSC-2型内加热到熔点以上,但低于315—320℃,然后以5℃/分冷却,得到图5(a)所示的结晶曲线,这类结晶曲线宽而平坦,不同于一般结晶聚合物如聚烯烃等的结晶曲线,而且结晶峰温度明显地依赖于组成。若将试样加热到320℃以上的温度,然后冷却结晶,则得到图5(b)-(f)所示的较尖较陡的结晶曲线。

若是将试样加热到熔点以上,但低于315—320℃的温度,再骤冷(320℃/分降温)至247℃进行等温结晶,则记录到图6虚线所示的曲线,图上的虚线随时间单调下降,并不形成结晶释热峰。但此时若立即升温,仍能在热谱上记录到该试样的熔融峰。这说明试样在快速降温过程中已结晶出来,待温度达到恒定时,结晶已大部完成,故恒温热谱图上

然,在此条件下,结晶速度是异常地快。

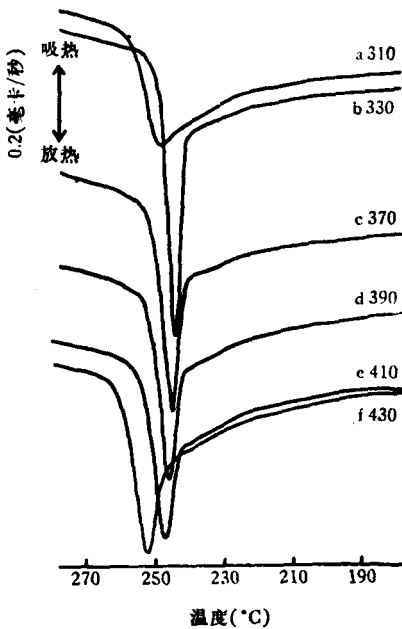


图5 FEP 共聚物的结晶曲线随熔体温度的变化
冷却速度 5(°C/分), 图上的数字表示熔体温度

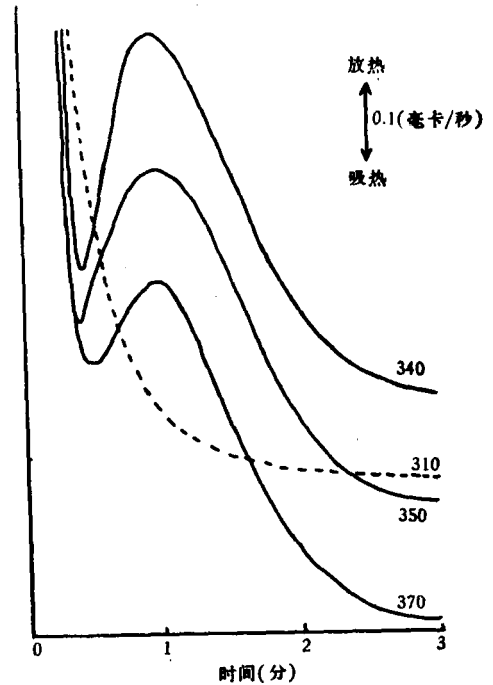


图6 FEP 共聚物在 247°C 的等温结晶曲线
随熔体温度的关系
图上的数字表示熔体温度

只能记录到结晶曲线的尾部,即使广泛改变恒温结晶温度,仍不能记录到结晶释热峰。显

但是如果将试样到 320°C 以上,再骤冷到 247°C 进行等温结晶,则可以记录到典型的等温结晶曲线如图 6 的实线。从图估计,FEP 共聚物在该温度下的半结晶时间 $t_{1/2}$ 约 1 分钟左右,显然比图 6 虚线所示的曲线的 $t_{1/2}$ 要大得多。当试样加热到更高温度再骤冷进行等温结晶时,它的 $t_{1/2}$ 也逐渐减小。值得注意的是,这种变化还与加热到 350°C 以上的高温的次数有关。一开始就加热到 390°C 与经多次加热和冷却循环后再加热到 390°C 的试样的等温结晶曲线是不一样的。在前一条件下,可以记录到等温结晶峰,在后一条件下,结晶峰消失,得到图 C 虚线所示的曲线。这说明高温下加热使 FEP 共聚物发生了降解,改变了它的结晶性质

讨 论

上述实验结果说明,在 315—320°C 以下开始冷却结晶,结晶速度很快,形成了无规取向的晶粒,在 315—320°C 以上冷却结晶,结晶速度显著变慢,形成的晶核得以发展成球晶结构。这意味着熔体的结构在这温度上下发生了突变。

在讨论变化的本质之前,对聚四氟乙烯链的内旋转特性及构象作一回顾是有帮助的。相应的计算出,氟烃的内旋转位垒与直链烷烃有所不同;在氟烃中,旁式与反式能位之差要比烷烃大。因此,在非晶态聚四氟乙烯中,形成弯曲构象的旁式构型要比聚乙烯中为少^[11]。这意味着在聚四氟乙烯及 FEP 共聚物中形成无规线团要比在聚乙烯中困难得多,在晶态

时,聚四氟乙烯形成螺旋构象,而不是平面锯齿形结构^[12],少量(约 13 克分子%)全氟丙烯参加共聚并不改变它的晶态构象^[13]。所以,有理由认为,FEP 共聚物熔融后仍保留一定量的伸展构象,这些有序的伸展构象聚集在一起组成微区分布在熔体中。当冷却结晶,这些微区就成为晶核,使结晶速度显著加快,使结晶停留在无规取向的晶粒阶段,来不及发展成球晶,当熔体温度超过 315—320℃,微区为热运动所破坏,因此从此温度冷却结晶时,先要形成临界尺寸的晶核才能再增长,此时结晶速度变慢,结晶得以发展到球晶阶段。我们最新的结果表明,在 FEP 共聚物中,在 310—320℃ 左右确实存在一级相变。

至于熔体温度继续升高后,形态及结晶性质发生的变化则是共聚物的降解所造成的。早有人指出,温度超过 380℃ 后,FEP 共聚物的熔融指数显著增加,亦即分子量减小^[14]。显然,这种影响对不同分子量的试样是不一样的,由于 FEP160 的分子量最大,当 FEP100 的分子量降到发生变化的临界值时,FEP160 的分子量仍可能在临界值之上,使它的形态不发生变化。

参 考 文 献

- [1] Stein, R. S., Rhodes, M. B., *J. Polym. Sci., Part B*, **1**, 663(1963).
- [2] Hashimoto, T., Murakami, Y., Kawai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1613(1975).
- [3] Borch, J., Marchessault, R., *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 153(1969).
- [4] Hashimoto, T., Kawasaki, H., Kawai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 271(1978).
- [5] Mandelkern, L., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1485(1974).
- [6] Maxfield, J., Mandelkern, L., *Macromolecules*, **10**, 1141(1977).
- [7] Eby, R. K., *Jour. Res. Nat. Bur. Standard*, **68A**, 269(1964).
- [8] 周杏茂等, 高分子通讯, No. 5, 285(1980).
- [9] Stein, R. S., *Newer Methods of Polymer Characterization*, B. Ke. ed., Wiley Interscience, New York, (1964).
- [10] 史观一, 高分子通讯, No. 5, 298(1979).
- [11] Flory, P. J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, pp. 152—157, Interscience Publishers, New York, (1969).
- [12] Bunn, C. W., Howells, E. R., *Nature*, **174**, 549(1954).
- [13] Pasternak, R. A., et al., *Macromolecules*, **4**, 470(1971).
- [14] Melane, D. I., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, V. 13. pp. 660—661. Mark, H. F., et al. ed., Interscience Publishers, New York, (1970).

SUPERMOLECULAR STRUCTURES AND CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Shi Guanyi, Zhang Guoguang, Yue Junshi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The supermolecular structures and crystallization behaviors of FEP copolymer were studied by small angle light scattering technique, microscopic observation and differential scanning calorimetry respectively. The results obtained shows that the morphology of FEP copolymer is critically dependent upon the melt temperature. When the melt held at temperature below 315—320°C and began to cool at constant cooling rate, the scattering pattern obtained was circularly symmetric and can be assigned as randomly arranged lamellas morphology. When the melt held at temperature above 315—320°C, the scattering pattern for spherulites was obtained. With the increase of melt temperature, the size of spherulites increases, which can be confirmed by optical microscope study, these results can be best interpreted in correlation with crystallization curves measured in the DSC runs which also have distinct changes at the transition temperature (315—320°C). It appears that in the melt there exists some order regions, which act as nucleus of crystallization and may be destroyed at the transition temperature. The effects of molecular weight and cooling rate on the types and sizes of morphology were also investigated.