

激光光散射法研究全氟乙丙烯 共聚物的形态结构*

I. 形态结构的表征

张建国 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

小角激光光散射技术用于研究 FEP 共聚物的形态结构,其结果表明:影响共聚物结晶形态的主要因素是共聚组成比和结晶条件。试样在空气中自然冷却条件下结晶,若六氟丙烯含量从 2% 增加到 14—19%,共聚物结晶形态从棒状结晶变为球晶结构。试样在极慢速率 (0.2℃/分) 冷却条件下易生成棒晶。除上述结构外,某些试样在特定条件下结晶,生成二维和三维球晶共存以及更精细的多重结构。

关于全氟乙丙烯共聚物 (以下简称 FEP) 聚集态结构的研究已有一些报道^[1,2]。本文采用自制的激光光散射装置 (具有照像与光电记录),对国产 FEP 的形态结构进行了初步探讨,试样均在 320—340℃ 和 80kg/cm² 压力下压模成片,片厚约 1 mm。一般试片均在压模后于空气中自然冷却。

图 1 为四种六氟丙烯含量不同的 FEP 试样的 H_v 光散射图。当六氟丙烯含量较低时 (2% 重量), FEP 的光散射图类似于聚四氟乙烯 (以下简称 PTFE) 的特征散射图^[3] 见图 1(a)。这可能是由于六氟丙烯含量低, PTFE 的链段仍较长, —CF₃ 侧基无规嵌入不足以破坏 PTFE 特有的聚集态结构,故其 H_v 散射花样仍出现在 0° 和 90° 方向上。当六氟丙烯含量增加到 11.9% 时,分子链的柔性相应增加,试样开始生成不完善球晶,但这种含量不能完全破坏 PTFE 的棒状结构,因而散射图不仅保持 PTFE 的特征图样,而且在 45° 方向上也出现弥散的散射花样,见图 1(b)。若再继续增加六氟丙烯的含量 (14—19% 重量), —CF₃ 侧基随之增多,使分子链的柔性大大增加,在适当的结晶条件下,就和一般的柔性链结晶性高聚物一样,易生成球晶结构^[4]。所得到的这两种试样的 H_v 散射图呈四叶瓣花样如图 1(c)、(d) 所示,与球晶结构的典型散射图形相同。

由图 2 可知,在同一温度熔融压模后,降温速率对 FEP 试样的结晶形态结构的影响也是不可忽略的。图 2(a) 和 (b) 分别为试片热压后在液氮与冰水中迅速淬火冷却下结

* 曾在中国化学会, 1978 年高分子物理学术交流会上宣读, 1980 年 8 月 6 日收到。

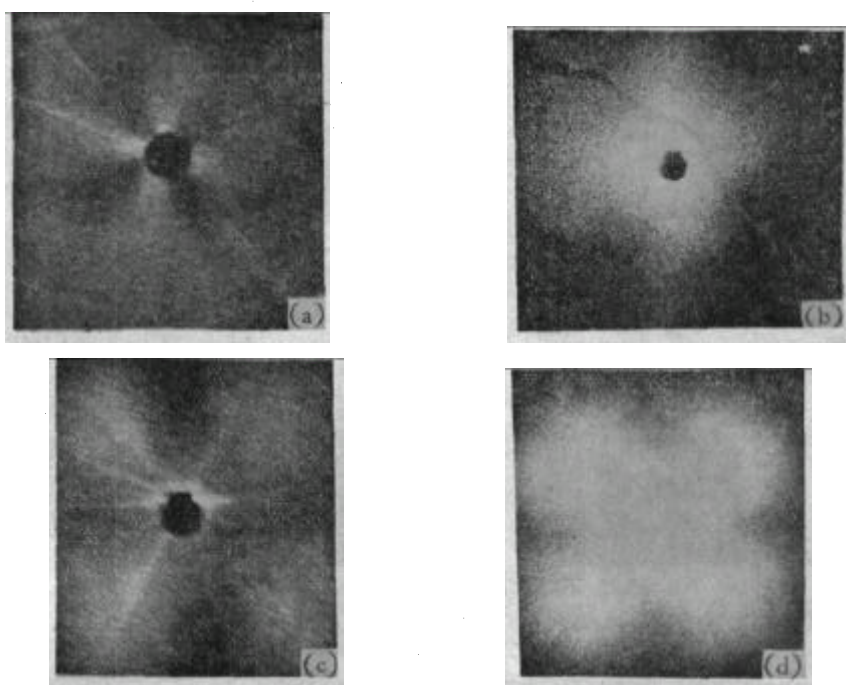


图1 六氟丙烯含量不同的FEP的 H_v 散射图
(a)2%(重量); (b)11.9%(重量); (c) 14.3%(重量); (d) 18.2%(重量)
(注: 图中亮条纹是由铝箔折射所致, 以下相同。)

晶的 H_v 散射图, 中心光强较大, 周围呈不对称弥散散射花样。这一现象可视为FEP在快速冷却的条件下, 分子链段很快就被冻结, 不能生成规整度较高的球晶结构。但由于FEP的结晶速率较快, 即使以液氮淬火也得不到无定形试样, 而是仍具有一定的结晶。X-射线所测得的低温淬火试片的结晶度几乎接近于自然冷却试样^[5], 与上述结果相一致。在自然冷却的情况下, 冷却速率较慢, 使FEP分子链段有时间进行有规排列及折叠, 从而易于生成球晶结构, 其 H_v 散射图在 45° 对称方向上呈四叶瓣花样, 见图2(c)。但值得注意的是: 用非常慢的速率($0.2^\circ\text{C}/\text{分}$)冷却结晶所得试样的 H_v 图散射花样却出现在 0° 和 90° 的对称方向上, 见图2(d)。这一实验结果可能表明我们所用的FEP试样分子链中 $-\text{CF}_3$ 侧基的分布不规则, 其中可能有较长的PTFE链段存在, 这种链段在很慢的速率冷却时, 来得及按PTFE的形态结构进行有规排列, 形成以类似PTFE的棒状结构为主的结晶形态结构, 因而 H_v 光散射图在 0° 与 90° 的对称方向上呈十字花样。这一解释尚待有其他实验数据加以证实。

在实验中, 我们还发现一些与球晶的典型 H_v 散射图不同的散射花样, 如图3所示。图3(a)的FEP的 H_v 图不仅呈四叶瓣花样, 而且其外层还出现数道晕环。又如图3(c)是光强不等, 四叶瓣大小和对称性都不同的两种散射花样的叠加。若将试样旋转或倾斜(即使试样与人射光在X-或Y-方向上不相垂直, 而成一定的夹角, 分别为倾斜角 ψ 和旋转角 ϕ)后, 则均出现不对称的散射图样, 见图3(b)和(d)。Hashimoto等^[6]和Clough等^[7]均认为散射图样由于样品与人射光夹角不同而发生变化是两维球晶的反映, 因此, 可以认为在本工作所制备的一些FEP试样中尚有两维球晶结构的存在。再比较图3(c)和

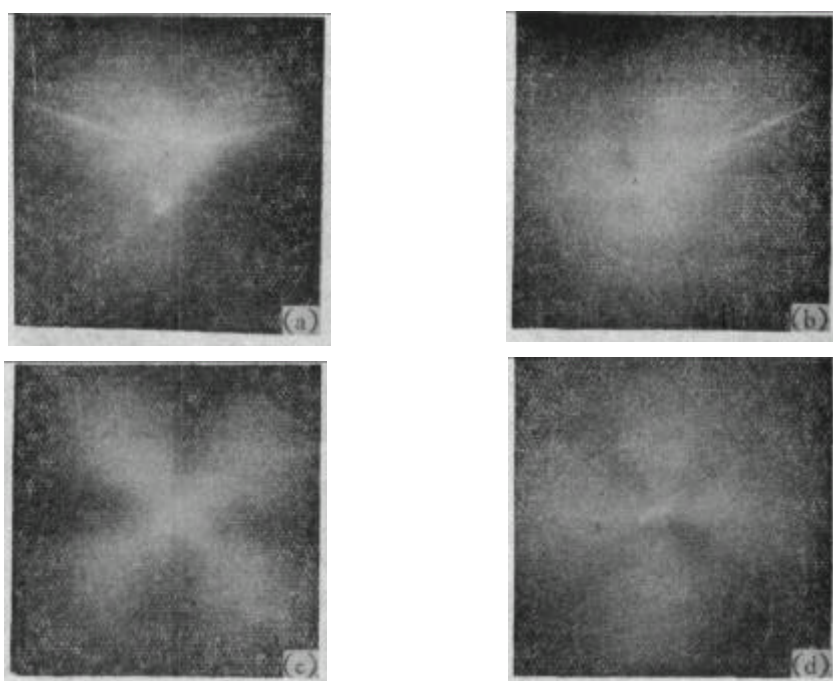


图2 不同冷却条件下结晶的 FEP H_v 散射图

(a) 液氮淬火; (b) 冰水淬火; (c) 自然冷却; (d) 慢冷, (降温速率 0.2°C/分).
(试样同全氟乙丙烯含量均为 15.8%, 重量.)

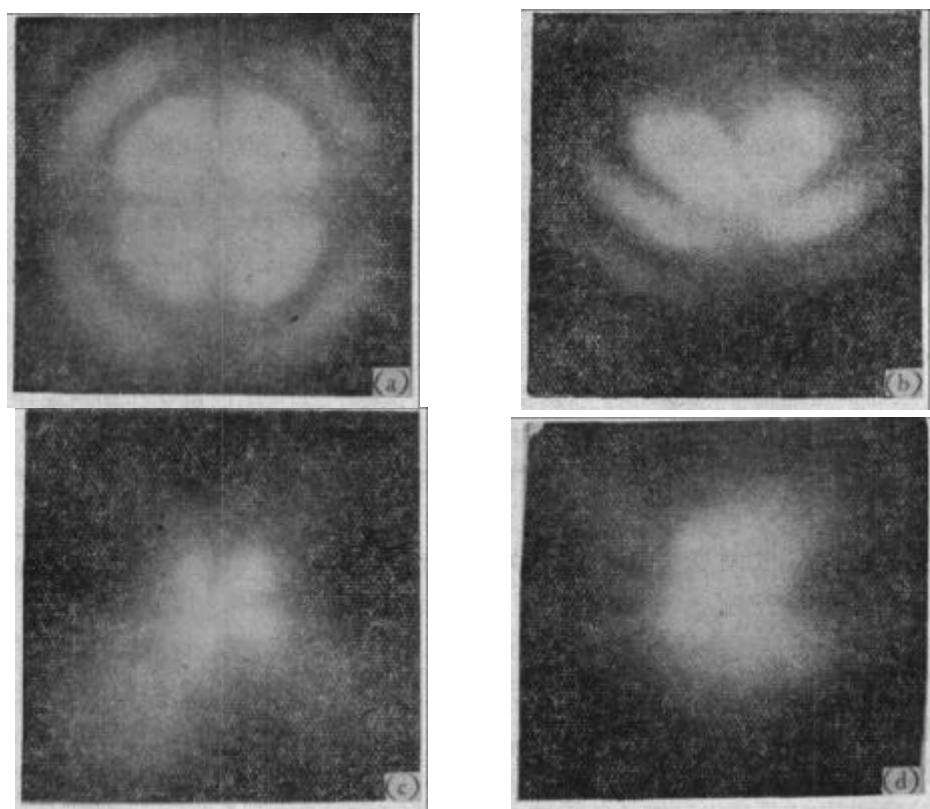


图3 FEP 试样与入射光成不同夹角下的 H_v 图

(a) $\psi = 0^\circ, \phi = 0^\circ$; (b) $\psi = 0^\circ, \phi = 15^\circ$; (c) $\psi = 0^\circ, \phi = 0^\circ$; (d) $\psi = 0^\circ, \phi = 30^\circ$.
(注 $\psi = 0^\circ, \phi = 0^\circ$ 表示入射光与试样的 X, Y 方向均垂直. 试样的全氟丙烯含量:
(a), (b) 为 16.4% 重量, (c), (d) 为 16.8% 重量.)

(d), 则可见试样在倾斜后, 原光强较强的小四叶瓣图形变小, 而原光强弱的大四叶瓣在图形上变化较大。这很可能反映了在此试样中有二维和三维球晶的共存。我们推测, 二维球晶的生成可能是在本工作所用的制样条件即熔体向四周流动, 有利于分子链二维的排列而生成圆盘状的球晶, 图 3(a) 出现的四叶瓣外层的圆弧状的周期性散射可能是更细结构的反映。至于更细结构的本质有待于进一步与多方面的研究。

从本工作初步探讨所得结果, 可以认为 FEP 本体中有多重超分子结构的存在。产生多重结构的原因可能较为复杂, 不仅与共聚物的组成比、聚合方法有关, 而且还可能与结晶条件和试样成型条件有关。进一步探讨和阐明这些问题既有实际意义也有理论价值。

致谢 本文在编写的过程中曾得到冯之榴先生的帮助和指导, 谨此特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Colson, J. P., Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3511(1966).
- [2] 史观一, 高分子通讯, No. 5, 298(1979).
- [3] Rhodes, M. B., Stein, R. S., *J. Appl. Phys.*, **39**, 4903(1968).
- [4] 周杏茂等, 高分子通讯, No. 5, 285(1980).
- [5] 莫志深、于文汇、韩平, 未发表工作。
- [6] Hashimoto, T., Todo, A., Kawai, H., *J. Polym. Sci., A-2*, **11**, 149(1973).
- [7] Clough, S., Van Aartsen, J. J., Stein, R. S., *J. Appl. Phys.*, **36**, 3072(1965).

STUDIES ON THE MORPHOLOGY OF SOME FEP COPOLYMERS BY SMALL ANGLE LIGHT SCATTERING TECHNIQUE

I. CHARACTERIZATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE

Zhang Jianguo, Jiang Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystalline morphology of some FEP copolymers, prepared with different polymerization methods, with different hexafluoropropylene (F_6) contents was studied by SALS technique.

The results obtained show that the main factors which affect the crystalline morphology of the copolymers are the content of F_6 , and the conditions for crystallization. The morphological structure of these copolymers could change from rod-like to spherulitical, as the F_6 content changed from 2% to (14—19)% under usual air cooling condition. However, rod-like crystalline structure would form under very low rate of cooling ($0.2^\circ\text{C}/\text{min.}$). Some H_v patterns show that some fine structure also exists in addition to the two- and three-dimensional spherulites co-existing in the specimens prepared under certain crystallization conditions.