

# 四氟乙烯-全氟4-甲基-3,6-二氧杂 $\Delta^7$ 辛基磺酰氟共聚物的分子运动\*

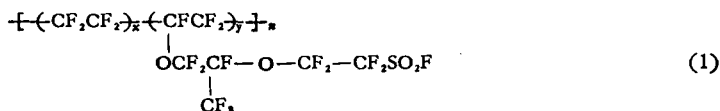
闻建勋 鲁玫丽 李锦堂

(中国科学院上海有机化学研究所)

## 摘 要

本工作用振簧仪,在-150—80°C范围内,测试了四氟乙烯-全氟4-甲基-3,6-二氧杂 $\Delta^7$ 辛基磺酰氟共聚物的动态力学性能。样品是含有不同侧基数目的部分结晶共聚物。观察到四个松弛过程,按温度下降次序记为 $\alpha$ 、 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ 、 $\gamma_3$ 。 $\alpha$ 峰(室温附近)系玻璃化转变。 $\gamma_1$ 峰(-50°C,~215Hz)为主链有阻碍的短链段分子运动。 $\gamma_2$ 峰(-60°C,~230Hz)为侧基的分子运动。 $\gamma_3$ 峰(-77°C,~260Hz)为 $(-CF_2)_x$ 的链段运动,并且 $\gamma_3$ 峰的强度随结晶度增加而增强。

四氟乙烯-全氟4-甲基-3,6-二氧杂 $\Delta^7$ 辛基磺酰氟共聚物(以下简称T-O共聚物)是全氟磺酸阳离子交换膜的母体。其结构特点是具有与聚四氟乙烯相同的主链骨架,不同之处在于具有全氟取代的醚基作侧链(末端为 $-SO_2F$ 基团)。结构式:



Eisenberg等人<sup>[1]</sup>曾对这种共聚物的动态力学性能作了详细的研究。发现该共聚物有四个损耗峰,即 $\alpha$ 峰(室温附近)是玻璃化转变; $\beta'$ 峰(-130°C,0.3 Hz)系非晶区主链上短链段的运动; $\beta''$ 峰(-90°C,0.3Hz)系侧链运动。还有一个 $\gamma$ 峰(-190°C,0.1Hz)系端基 $-SO_2F$ 的分子运动。

我们对不同侧链含量的T-O共聚物进行了动态力学的研究,得到了与Eisenberg等人基本上相似的粘弹谱图。区别在于Eisenberg等人所谓的 $\beta$ 峰区域,我们得到了三个峰,而不是两个峰。该损耗峰的强度随着样品的退火而明显增强,用非晶区链骨架上短链段运动解释是困难的。为了说明这些峰的分子运动原因,我们采用了Eisenberg的类比方法。作了聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的动态力学谱。鉴于McCrum<sup>[2]</sup>使用的标记损耗峰的符号已被广泛引用。为了避免混乱,我们采用了他的标记符号。

## 实 验 部 分

T-O共聚物是本所608组合成。在适当温度热压成膜。膜厚度300—500 $\mu\text{m}$ 。

\* 曾在中国化学会1980年全国高分子学术会议上宣读,1980年7月6日收到。

仪器采用自制振簧仪, 调整样品长度, 使室温(20°C 左右)时共振频率为 120Hz 左右。不同温度的共振峰用对数记录仪自动记录。用  $Q$  尺量出不同温度时的功率因子  $Q$ , 继而算出损耗因子  $1/Q$  的数值。

动态模量的计算方法<sup>[3]</sup>:

$$E' = (48\pi^2/a_0^4)(\rho l^4/t^2)f_r^2 \quad (2)$$

其中  $\rho$  为密度,  $l$  为样品长度,  $t$  为样品厚度,  $f_r$  为共振频率, 对于基本振动  $a_0 = 1.875$ 。

测试的温度范围为  $-150^\circ - 80^\circ\text{C}$ 。

T-O 共聚物的侧链的多少, 采用其水解物对  $\text{H}^+$  的交换容量 IEC 值表示, 单位是毫克当量  $\text{H}^+$ /克干树脂。

### 结果与讨论

我们研究的样品侧链含量不同, 温度范围  $-150 - 80^\circ\text{C}$  之内共有四个明显的损耗峰, 如图 1 所示。现对各个损耗峰讨论如下。

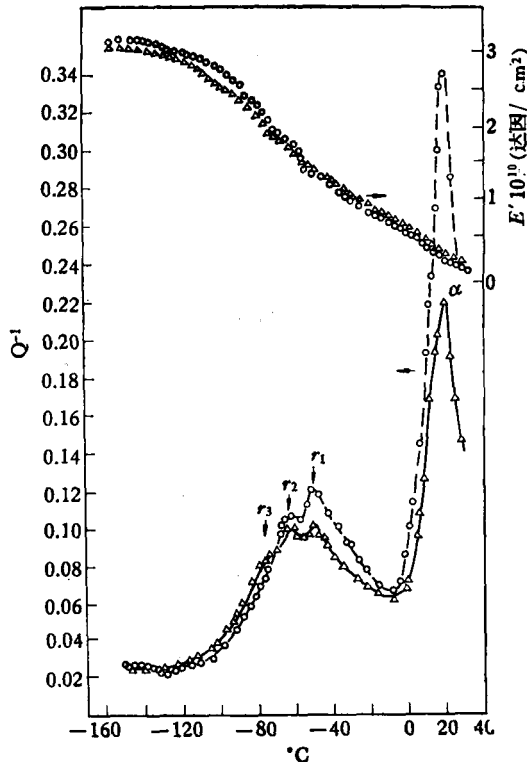


图 1 T-O 共聚物的粘弹谱图(室温 20°C, 120Hz)  
退火条件 100°C, 1 小时, IEC = 0.835;  
○ ○ ○ 未退火样品, △ △ △ 退火样品

1.  $\alpha$  峰与 Eisenberg 等人报道的特征基本一致。是玻璃化转变。由于我们采用了不同侧链含量的样品, 发现这个峰的温度与侧链含量有依赖关系。随着交换容量 IEC 的增高(即侧链数的增加),  $\alpha$  峰温度逐渐下降。如表 1 及图 2 所示。但  $T_g$  与侧链数目并不呈

线性关系。设聚四氟乙烯为侧链 0 的聚合物,开始时侧链对  $T_g$  的变化影响较大。之后,侧链数目增加对  $T_g$  影响逐渐减小。

表 1 玻璃化温度与样品密度及交换容量之间的关系

IEC	$D^{23}$	$T_g$ (°C)
0.160	2.1662( $D^{20}$ )	56
0.470	2.1330	34
0.644	2.1047	24
0.835	2.0762	20
1.020	2.0508	18
0.000		126

内耗峰的强度与结晶度有关,如图 1 所示。 $\alpha$  峰随着样品的退火使强度明显降低,说明  $\alpha$  峰显示分子运动发生在非晶区。

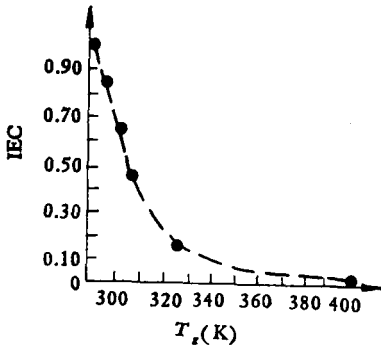


图 2 样品交换容量 IEC 与  $T_g$  的关系

为此我们也采用类比的方法。首先讨论此方法的合理性。我们将 T-O 共聚物及聚四氟乙烯作了 X-射线衍射(见图 3),发现 T-O 共聚物与聚四氟乙烯都是六方晶系,衍射图基本相同。两者晶体的晶格相同。说明大的侧链可能是作为晶体缺陷而存在。它们并不改变晶格结构,主要作用是降低结晶度。Bolz<sup>[4]</sup> 等人曾证明四氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的  $-\text{CF}_3$  基是以晶体缺陷而存在,不改变晶格结构。T-O 共聚物中有一  $-\text{SO}_2\text{F}$  基团存在。但介电常数测定表明 T-O 共聚物介电常数为 2<sup>[5]</sup>,与聚四氟乙烯及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的相当。说明它们的极性相同,有基本相同的分子环境。从以上讨论可知,在相同实验条件下,将聚合物的内耗峰相类比,探讨分子运动的原因,这种方法是合理的。

图 1、4、5 是在相同的实验条件下得到的。图 4、5 的粘弹谱特征与文献一致<sup>[2]</sup>。下面分别讨论  $\gamma_3$ 、 $\gamma_2$ 、 $\gamma_1$  峰的分子运动原因。 $\gamma_3$  峰( $-77^\circ\text{C}$  左右,  $\sim 260\text{Hz}$ ) 相当于 Eisenberg 的  $\beta'$ ( $-130^\circ\text{C}$ ,  $0.3\text{Hz}$ )。他将该峰与聚四氟乙烯<sup>[2]</sup> 的非晶区的短链段运动  $\gamma$  峰相类比,指出这个峰是非晶区短链段  $-(\text{CF}_2)_x$  的运动。在我们的实验中,由图 1 与图 5 相类比。可看到 T-O 共聚物的  $\gamma_3$  峰与聚四氟乙烯的  $\gamma$  峰的温度基本一致。说明  $\gamma_3$  峰的确是  $-(\text{CF}_2)_x$  短链段的分子运动。但是,我们发现  $\gamma_3$  峰随着退火,也就是结晶度升高而使强度增高。如果认为  $\gamma_3$  峰是由于非晶区的运动,就很难解释实验事实。从上面讨论可知,大的含氟侧基的存在并不改变 T-O 共聚物的晶格,仅是破坏结晶度。聚四氟乙烯是白

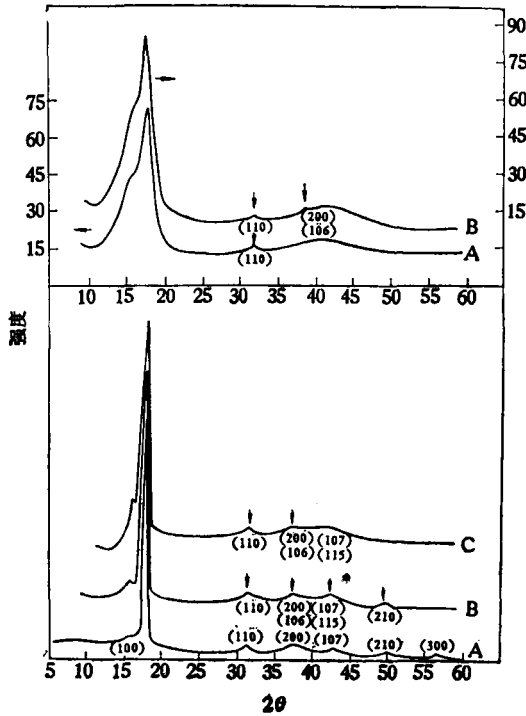


图3 不同 IEC 值的 T-O 共聚物与标准聚四氟乙烯 X-衍射图谱的对照 (CuK $\alpha$ , 40kV, 18mA)  
 上图: T-O 共聚物热处理对 X-衍射图的影响 A 未退火样品; B 退火样品。  
 下图: A, 美国杜邦公司样品, 美国道化学公司标准图谱;  
 B, IEC 为 0.160 的 T-O 共聚物;  
 C, IEC 为 0.470 的 T-O 共聚物。

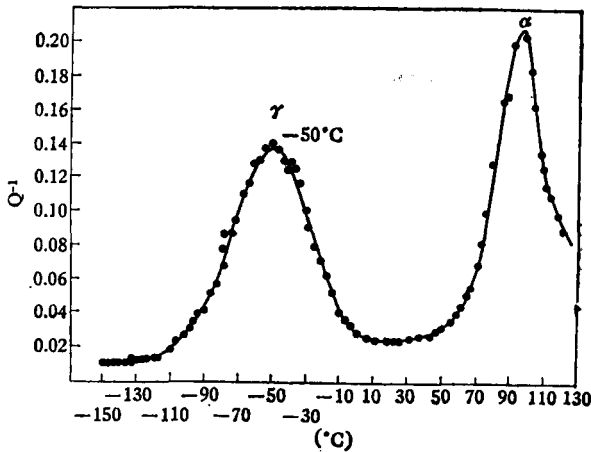


图4 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物粘弹谱 温度 20°C; 频率 120Hz

色不透明的物质, 而 T-O 共聚物是半透明的。T-O 共聚物与聚四氟乙烯的  $(-CF_2)_x$  短链段分子运动对结晶度的依赖关系恰恰相反, 可能与 T-O 共聚物中侧链造成的晶体缺陷有直接关系。这个现象有待于进一步深入研究。

以下讨论  $\gamma_2$ 、 $\gamma_1$  峰 (图 1) 在 Eisenberg 的工作中<sup>[4]</sup>, 相对于  $\gamma_2$ 、 $\gamma_1$  位置只有一个峰

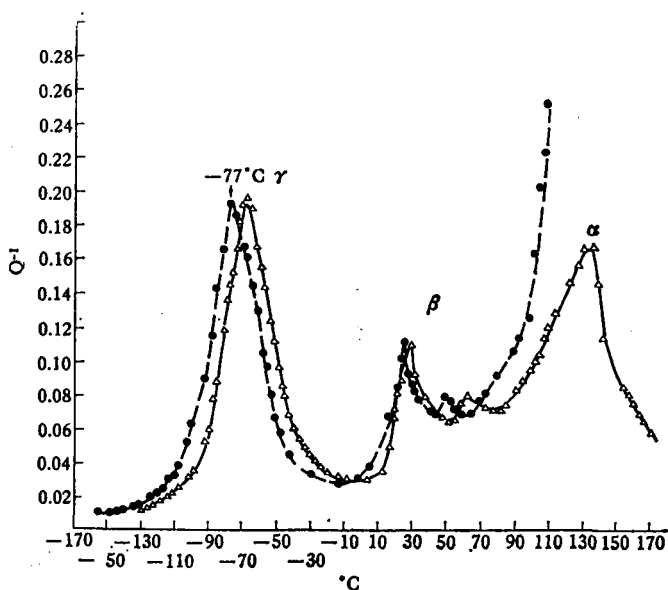


图5 PTFE 的粘弹谱  
 $\Delta$  20°C, 200Hz;  $\bullet$  20°C, 120Hz

$\beta''$  ( $-90^\circ\text{C}$ , 0.1Hz), 并  $\beta''$  峰与  $\beta'$  峰分别为一平台状物的两端, 并未清楚地分为两个峰, 并认为  $\beta''$  峰是侧链运动造成的。然而相应于  $\beta''$  峰位置, 我们有两个峰  $\gamma_2$ 、 $\gamma_1$  峰。我们采用 T-O 共聚物与四氟乙烯-六氟丙烯共聚物进行类比(见图 1, 4)。两者在主链结构方面是相同的。因为后者有侧基  $-\text{CF}_3$ , 由图 4 可知, 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的  $\gamma$  松弛过程出现在  $-50^\circ\text{C}$  左右(频率约 210 Hz)。由于主链有取代基的阻碍, 使它的分子运动较聚四氟乙烯需要更高的活化能, 因而出现在较高的温度区域。而 T-O 共聚物侧链上短链段运动, 虽也有取代基  $-\text{CF}_3$  的阻碍(见(1)式), 但由于存在醚键, 使侧链比主链柔软, 因而内旋转也容易, 使内耗峰温度较主链的低。可以认为,  $\gamma_2$  峰 ( $-60^\circ\text{C}$  左右,  $\sim 230$  Hz) 是侧链的分子运动造成,  $\gamma_1$  峰 ( $-50^\circ\text{C}$  左右,  $\sim 215$  Hz) 为主链上短链段分子运动(受取代基阻碍的)。由图 1 可知  $\gamma_2$ 、 $\gamma_1$  峰都出现在非晶区。

T-O 共聚物对研究分子运动是很有意义的。对于聚四氟乙烯  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ 、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x-(\text{CF}-\text{CF}_2)_y-1/n$  ( $\text{F}_{46}$ )、T-O 共聚物, 可以把  $\text{F}_{46}$  及 T-O



共聚物看作聚四氟乙烯的改性聚合物。它们都不改变晶格结构, 只破坏结晶度。在  $\text{F}_{46}$  中只出现有阻碍的短链段分子运动, 而在 T-O 共聚物中, 不仅出现有阻碍的短链段分子运动, 还出现与聚四氟乙烯相同的  $-(\text{CF}_2)_x$  短链段运动, 这些现象可以说是与 T-O 共聚物中大的取代基侧链造成的晶体缺陷有关, 是值得进一步研究的。

### 参 考 文 献

- [1] Hodge, I. M., Eisenberg, A., *Macromol.*, 11, 289(1978).
- [2] McCrum, N. G., *J. Polym. Sci.*, 34, 355(1959).
- [3] Newman, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2(6), 333(1959).
- [4] Bolz, L. H., Eby, R. K., *J. Research NBS.*, 69A, 481(1965).

## THE MOLECULAR MOTIONS OF COPOLYMERS OF TETRAFLUOROETHYLENE AND PERFLUORO-4-METHYL- 3,6-OXA- $\Delta^7$ -OCTYL-SULFONYL FLUORIDE

Wen Jianxun, Lu Meili, Li Jintang

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry*)

### ABSTRACT

The molecular motions of copolymers of tetrafluoroethylene and perfluoro-4-methyl-3,6-oxa- $\Delta^7$ -octyl-sulfonyl fluoride have been determined from  $-150^\circ\text{C}$   $-80^\circ\text{C}$  using vibrating reed device. The materials are partly crystalline perfluorinated copolymers containing different amount of side chains. Four relaxations are observed, labeled  $\alpha$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , and  $\gamma_3$  in order of decreasing temperature. The  $\alpha$ -relaxation (room temperature) is assigned to the glass transition,  $\gamma_1$ -relaxation ( $-50^\circ\text{C}$ , 215Hz) to hindered motion of main chains,  $\gamma_2$ -relaxation ( $-60^\circ\text{C}$ , 230Hz) to side chain motions. The  $\gamma_3$ -relaxation ( $-77^\circ\text{C}$ , 260Hz) is assigned to short segments of main chains  $-(\text{CF}_2)_x$  motions and its intensity increases with annealing.