

• 综述 •

聚四氟乙烯的辐射效应

邓鹏炆 钟晓光 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 聚四氟乙烯(以下简称为 F_4)一直被认为是典型的辐射降解型高聚物,但事实上 F_4 在特定条件(无氧及一个很窄的温度区间($335\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$))下是可以实现辐射交联的。辐射交联 F_4 与辐射裂解 F_4 相比,其性质(如结晶度等)发生了很大的变化,与之相关的文献近几年已陆续发表,对此本文将给予扼要的回顾及总结。

关键词 辐射裂解,辐射交联,聚四氟乙烯

1 概述

1.1 国外关于 F_4 辐射效应的早期研究

自从Du Pont公司的研究人员Plunkett发现 F_4 以后, F_4 就以其优异的力学性能,化学性能及电学性能而倍受人们的关注。但是与这些性能相比 F_4 的耐辐照性能却是极差的。在通常情况下,几十个kGy的剂量就可使 F_4 的大部分性能丧失。因此, F_4 作为一种典型的辐射裂解材料而被收录到各种辐射化学专著中^[1~2]。

F_4 易辐射裂解的特性,为人们回收和利用废旧 F_4 提供了一条便捷之路。通过控制辐射剂量,可以制得不同级分的低分子量的 F_4 。这种产品可广泛用于润滑系统。对此,国外已有大量的报道^[3],并已有工业生产。Ferser^[4]通过辐照后再用 KMnO_4 水溶液氧化处理,制备不同链长的全氟羧酸或全氟二元羧酸的混合物。还有人^[5]通过辐射裂解 F_4 ,然后再与四氟乙烯接枝反应,制得枝化的 F_4 ,这种接枝的 F_4 可保留 F_4 的各种优异性能。这些都是利用 F_4 的这种特性而取得的令人满意的结果。

事物的特性总是利弊共存的。 F_4 易辐射裂解是它的优点,但却限制了 F_4 在诸如航空、原子能及材料制造等工业上的应用。为什么 F_4 对射线如此敏感?其裂解的机理是什么?如何改善 F_4 的耐辐照能力以提高其应用范围?这些已成为几十年来人们研究的热点。

经过大量研究,人们现在普遍认为 F_4 优异的力学性能是以一定分子量为前提的, F_4 保持其最佳力学性能的分子量为大于 10^6 。在辐射裂解时, F_4 主要是发生主链碳碳键断裂,而碳氟键则较少断裂^[6~8]。裂解G值依作者的不同而不同,其值相差很大^[9~17]。目前,人们普遍认为G(s)为3.0比较合理。在射线作用下, F_4 的分子量迅速下降,从而使其优异的性能丧失殆尽,这可能就是 F_4 对辐射敏感的根本原因。至于 F_4 辐射裂解的反应区域问题,虽然分歧依然存在,但现在的倾向性看法是辐射裂解主要发生在非晶区^[16,18~21]。

众所周知,辐射裂解反应与辐射交联反应是高聚物在辐照过程中两个相互竞争的反应,究竟哪个反应占上风,不但与高聚物的本质有关,而且与辐照时的条件有着极大的关系。对 F_4 而言,

收稿日期:初稿 1998-01-08, 修回 1998-09-19

由于 F 原子具有较大的原子半径及最大的电负性, 因此 F_4 的分子链是一种螺旋型的僵直链。在通常情况下, 辐照产生的不同分子链间自由基难于复合产生交联结构。从而使辐射裂解反应成为主反应。为此, 人们在改善 F_4 耐辐射性能过程中主要是通过四氟乙烯与其它一些乙烯基 (或含氟乙烯基) 单体共聚, 从而在 F_4 的主链上引入一些柔性链段, 这样就可使链的刚性下降, 并以此来达到在保持 F_4 绝大部分优异性能的基础之上, 使新聚合物从 F_4 的辐射裂解型向辐射交联型化合物转变。

这种想法, 造就了一大批象 F_{40} (四氟乙烯与乙烯的共聚物)、 F_{46} (四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物) 一样的高性能的氟材料。但是, 无论从理论角度还是从应用角度来看, 交联型 F_4 都有着极其重要的作用。因此, 使 F_4 辐射交联一直是国内外科技工作孜孜以求的目标之一。

早在 1953 年, Bopp^[22] 就观察到了 F_4 在高能射线的作用下, 其抗冲击强度在辐照初期有所增加。此后 Wall 和 Florin^[23] 通过真空辐照处理后试样的韧性增加。Kline^[24] 和 McLaren^[21,25] 通过动态力学性能以及滑动摩擦性能, Fisher^[26] 通过 IR 谱的变化以及 Tutiya^[27,28] 发现 F_4 在高温时耐辐射性能有所增强, 这些都从不同侧面间接地表征了 F_4 交联或枝化的可能性。 F_4 能够交联或枝化的理论依据来自于广泛开展的 ESR 的研究工作。这些研究工作表明^[29~31], 辐照时 F_4 主要产生 $-CF_2-CF-CF_2-$ (II) 和 $-CF_2-CF_2\cdot$ (I) 两种自由基。这两种自由基极易与 O_2 反应从而形成相应的过氧自由基, 但 Lovejoy^[32] 的工作表明自由基 (II) 与自由基 (I) 之间的反应是空间准许的, 而自由基 (II) 与自由基 (II) 之间的反应是禁阻的。这就从理论上证明 F_4 就其本质来说是可以交联的。只不过在通常情况下, 由于自由基的活性较低或其所处的环境不利, 而使其交联反应不能进行。

总之, 国外在 1990 年之前, 虽然针对 F_4 进行了大量的辐射效应研究工作, 但是他们始终未能找到制备辐射交联 F_4 的条件。

1.2 国内关于含氟聚合物辐射效应的研究

我国在 60 年代中期开始含氟聚合物的工业生产, 中国科学院长春应化所的孙家珍等从 70 年代初开始含氟聚合物的辐射效应研究工作。他们首先选取了 F_{46} 作为研究对象, 通过深入研究并结合 Iwasaki^[33,34] 的研究成果, 他们不但修正了 Bowers^[35] 等于 1962 年提出的 F_{46} 的交联机理, 而且从中获得了启发, 为在 70 年代末实现 F_4 在高温真空条件下的辐射交联奠定了基础。1980 年, 孙家珍等^[36] 研究成功辐射交联 F_4 , 并以此获得国家发明奖。

2 辐射交联 F_4 研究的进展

2.1 F_4 的辐射条件

由于 F_4 的分子链是十分僵硬的。同时, 在通常条件下 O_2 是存在于辐照体系之中的。作为一种自由基捕捉剂, O_2 十分易于与辐照诱导产生的 F_4 中间体自由基相结合, 因此, F_4 在有氧气或常温条件下是不可能交联的。当温度过高 ($>340\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, F_4 的热裂解又不可避免。所以, F_4 只能在无氧条件下于熔点之上很窄的一个温程 ($335\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 之内才能实现辐射交联^[36~38]。1988 年, 孙家珍^[39] 在国际原子能机构匈牙利辐射加工研讨会上首次公布了辐射交联 F_4 的全部性能, 特别是耐辐射性能提高的问题。

2.2 辐射交联 F_4 的性质变化

2.2.1 结晶度的变化 辐射裂解可以使 F_4 的结晶度明显提高^[9,16,25,40~42], 这是由于在无定型区大规模的裂解反应使分子量变小, 并使阻碍分子链运动的某些因素如链缠结、局部内应力得以部分

消除的结果。同样，高温退火亦可使 F₄ 的结晶度有所提高。对交联 F₄ 而言，尽管从表观上看辐射交联 F₄ 的结晶度有所提高，但是当扣除高温退火的影响之后，交联 F₄ 的结晶度是先降低后升高 (见图 1)。这里结晶度的先降低是由于交联限制了结晶的生长，而随后的升高，则是由于裂解量的增加而造成的。

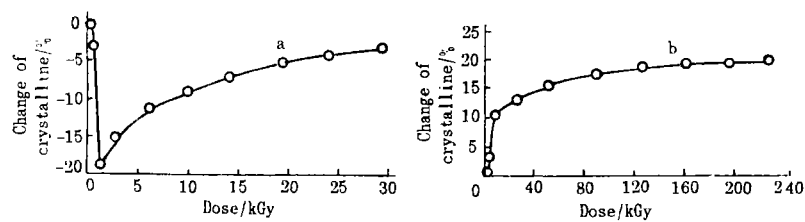


Fig.1 Effect of radiation on crystallinity of PTFE
(a) Crosslinking, (b) Degradation

2.2.2 比重的变化 [16,36] 比重的变化与结晶的变化趋势是相同的 (见图 2), 这是因为随着结晶度的增加分子间的排列必然更加紧密, 因而其比重也必然增加。

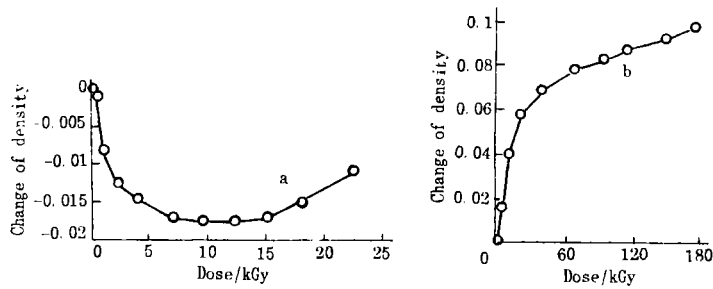


Fig.2 Effect of radiation on density change of PTFE
(a) Crosslinking, (b) Degradation

2.2.3 零强温度 [38] 零强温度是一种反映高聚物耐高温性能的参数, 对线型 F₄ 或辐射裂解 F₄ 而言, 其零强温度随温度的升高而下降, 而交联型 F₄ 的零强温度先随辐照剂量的增加而增加, 而后减缓 (见图 3)。但总趋势是上升的。

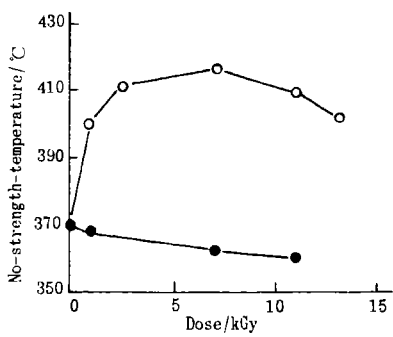


Fig.3 Effect of radiation on NST of PTFE
(●) Control PTFE, (○) Crosslinking PTFE

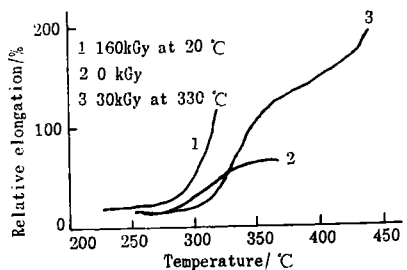


Fig.4 Effect of radiation on TMA curves of PTFE
(a) Crosslinking, (b) degradation

2.2.4 温度形变曲线^[38] 温度形变曲线是表征高分子化合物有没有网状结构存在的有效办法，一般情况下，只要有网状结构存在，温度形变曲线上就会出现相应的高弹态。从图 4 可以看出未辐照或常温辐照 F₄，其相对伸长在高于 F₄ 熔点之后，均急剧增高，但交联 F₄ 却出现了高弹区。

2.2.5 力学性质的变化 现今所见到的交联 F₄ 的力学性质的变化规律是有差异的^[37,43,44]。这主要是因为交联时所用的辐照源的不同以及测试温度的不同造成的。在室温测定时，辐照交联 F₄ 的抗张强度及断裂伸长均随辐照剂量的增加而减小(见表 1 及图 5)，而其屈服强度及模量则随剂量的增加而增大。但是，当以上性质在 200 ℃测量时，抗张强度及断裂伸长均随剂量的增加而先增加，后减小(见表 2 及图 6、图 7)。

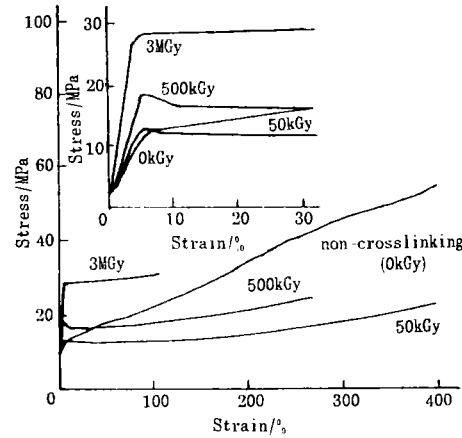


Fig.5 Stress-strain curves of various crosslinked PTFE (RX-50, -500, -3000) in Table 1

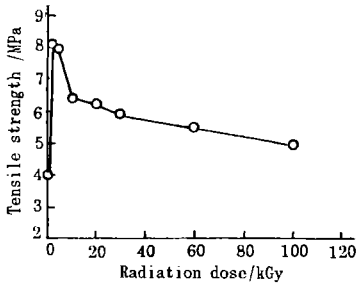


Fig.6 Effect of radiation dose on tensile strength at 200 ℃ of PTFE irradiated at 300 ℃

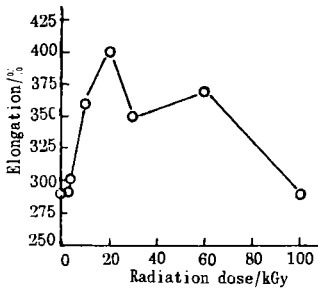


Fig.7 Effect of radiation dose on elongation at 200 ℃ of PTFE irradiated at 330 ℃

Tab.1 Properties of crosslinked PTFE sample prepared by EB irradiation^[44]

Sample code	EB dose for crosslink/kGy	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa
Original	0	402	55.0	11.3
RX-50	50	395	21.4	13.0
RX-500	500	271	25.6	18.7
RX-1000	1000	235	26.0	21.4
RX-2000	2000	160	28.3	26.8

Measurement was carried out at room temperature

Tab.2 Properties of crosslinked PTFE sample prepared by γ -ray irradiation^[36]

Sample code	Dose for crosslink/10kGy	Tensile strength/kg cm ⁻²	Elongation at break/%
Original	0	40	290
RX-1	0.2	81	290
RX-2	0.4	80	300
RX-3	1.0	64	360
RX-4	2.0	62	400
RX-5	3.0	59	350
RX-6	6.0	55	370
RX-7	10.0	50	290

Measurement was carried out at 200 ℃

2.2.6 耐辐照性的变化 交联 F₄ 的耐辐照特性较未辐照 F₄ 有了很大的提高^[44], 尤其是用电子加速器进行辐射交联的 F₄, 其耐辐照能力可提高数百倍而与聚乙烯达到同一数量级 (见表 3 及图 8、图 9)。

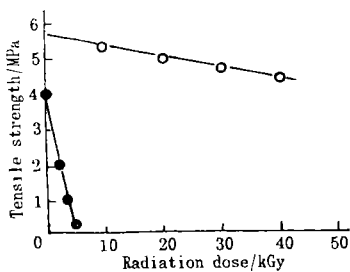


Fig.8 Effect of irradiation on tensile strength of PTFE
(●) Uncrosslinked PTFE, (○) Crosslinked PTFE

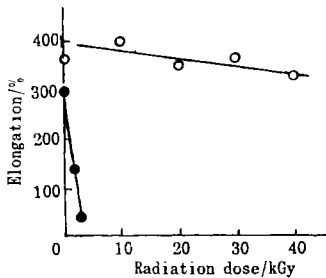


Fig.9 Effect of radiation on elongation of PTFE
(●) Uncrosslinked PTFE, (○) Crosslinked PTFE

Tab.3 Index of radiation of crosslinked PTFE; dose at half value in elongation at break (EB) and tensile strength(Ts) by γ -rays irradiation under vacuum and in air at room temperature^[44]

PTFE samples	Dose at 1/2 EB		Dose at 1/2 Ts	
	In vacuum/kGy	In Air/kGy	In vacuum/kGy	In Air/kGy
Original	3.5	2.0	3.5	1.5
RX-50	510	70	>900	100
RX-500	1050	250	>2100	450
RX-1000	900	360	>2100	>600

Measurement was carried out at room temperature

2.2.7 冷流的变化 F₄ 的冷流特性使其在工业中的应用受到了一些限制, 这些由于线性 F₄ 分子通过分子的运动来消除内应力, 但当 F₄ 分子辐照交联之后, 体型结构使分子间的运动受到限制, 因而 F₄ 的冷流特性得以很好地解决。

2.2.8 电子自旋能谱 (ESR) 的变化 辐射裂解 F₄ 的 ESR 谱的工作有很多^[45~47], 孙家珍等^[36] 在 1979 年也通过 ESR 表征交联 F₄ 的中间体自由基的变化。结果表明: 1) γ -射线辐照 F₄ 无论是交联还是裂解试样, 在真空条件下均只生成两种自由基, 即链侧自由基—CF₂—CF—CF₂—(II) 和链端自由基—CF₂—CF₂·(I)。2) 交联 F₄ 自由基的氧化速度比未交联 F₄ 自由基的氧化速度慢, 这说明交联 F₄ 的结构更紧密。3) 交联 F₄ 中有一部分链侧自由基所处的环境与未交联 F₄ 的链侧自由基不同。4) 交联机理应是链侧自由基与链端自由基枝化交联的结果。

3 交 联 F₄ 存 在 的 问 题

3.1 透明度

交联后的 F₄ 由原来的乳白色完全不透明变为半透明的, 经过拉伸后得到透明度较好的 F₄, 这种变化, 目前还没有很好的解释。

3.2 辐照诱导相分离 [48]

扫描量热分析表明辐照交联的 F_4 无论是熔融峰还是结晶峰都出现双峰, 这种双峰不可利用二次熔融或改变加热速度方法加以消除 (见图 10)。双重峰的归属及分离目前尚

3.3 动态力学性质

F_4 熔点以下有三个次级转变峰, 即 $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 γ 转变、 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 β 转变、及 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 α 转变。目前在三个次级转变峰的归属上尚无定论 [45~53]。而辐射裂解对 F_4 三个次级转变峰的影响会因样品的结晶度的不同而不同 [25], 即低结晶度时 α 、 β 、 γ 峰均向低温移动, 而高结晶度时除 β 峰仍向低温移动外, γ 峰基本不变, α 峰开始升高。对辐射交联 F_4 而言 [54], 其 γ 峰随交联密度的增大向高温方向移动, 且逐步分裂成两个峰、 β 峰迅速向低温方向移动直到消失、 α 峰转变向低温方向移动。如何利用已有的文献对 F_4 的三种相转变给予合理的解释, 是目前正在进行的工作之一。

3.4 形态变化

Bunn 等 [55] 最早使用扫描电镜来观察未辐照 F_4 的低温断面形态结构。他们观察到其断面结构是一种典型的伸展链结构 ($0.2\sim 1\mu\text{m}$ 厚、长约 $100\mu\text{m}$ 且带有条纹的带状结构), 通过双折射测定, 他们认为分子链是肩并肩地平行于条纹的。1969 年至 1972 年间 Wundelich 等 [56~58] 系统地研究了伸展链结晶问题, 从这些研究成果并结合小角光散射 [59] 的观察结果, 人们很好地解释了 F_4 断面结构的成因。辐射裂解使 F_4 的断面结构发生了很大的变化 [18], 随辐照剂量的增加 F_4 从典型的伸展链结构变成了球晶结构, 而且氧的存在会大大加速这一进程。

辐射交联的 F_4 形态与未辐照或辐射裂解 F_4 样品的形态不同 [36], 尽管低剂量下交联 F_4 与高温退火参比样的断面结构有些相似, 但大剂量下交联 F_4 与高温退火参比样的断面结构之间已经没有任何的相似性。这种形态结构的变化目前还没有较详尽的解释 [36]。

3.5 交联度表征

虽然 F_4 可溶解在全氟煤油中, 但由于溶剂的难于获得而使人们通常将 F_4 归于无溶剂体系。因此, 一些传统的测定交联度的方法如溶胶抽提等无法用于交联 F_4 体系。现在, 人们已将眼光投入到一些新型物理测试方法如表面光电子能谱 (XPS) [60,61]、高分辨固体核磁等上来 [62]。但目前均未获得令人满意的结果。

总之, 人们对交联 F_4 系统研究只有短短的几年时间。所以目前尚有大量理论问题未能得到合理的解释。而这些理论问题的解决, 也必将会对交联 F_4 的大规模生产与应用产生重大的影响。

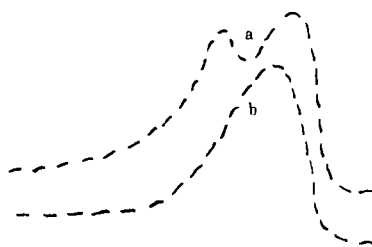


Fig.10 The DSC traces of crosslinked PTFE

a: Crosslinked PTFE, b: Uncrosslinked PTFE

参 考 文 献

- 1 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1960
- 2 Dole M. Radiation Chemistry of Macromolecules. New York: Interscience, 1973
- 3 Ukihashi H, Kuma M. Japan Patent, 7398475
- 4 Ferser A. British Patent, 1214498
- 5 Хоподова ЪМ . Japan kokai, 1979, 4:77~88
- 6 Charlesby A. Plastic, 1953, 18:142~145
- 7 Cherlesby A. Nucleonics, 1954, 12(6):18~225

- 8 Ryam J W. *Inter Phys Meth*, 1954, **6**(6):40~50
- 9 Licht W R, Kline D E. *J Polym Sci*, 1966, **A**(24):313~325
- 10 Licht W R, Kline D E. *J Polym Sci*, 1964, **A**(2):4673~4682
- 11 Peffley W M, Honnold V R, Binder D. *J Polym Sci, Part A-1*, 1966, **4**:977~983
- 12 Charlesby A. *AERE M/R -978 Harwell*, 1952
- 13 Florin R E, Wall L A. *J Res NBS-Phys Chem*, 1961, **65A**(4):375~387
- 14 Ferse A, Koch W. *Kolloid Z*, 1967, **219**(1):20~29
- 15 Bell J P. *Test Res J*, 1972, **42**:292
- 16 Takenoga M, Yanagata K. *J Polym Sci*, 1980, **18**:1643~1646
- 17 Nishioka A, Matsumae K. *J Appl Polym Sci*, 1959, **2**:114~120
- 18 Pinkerton D M. *J Polym Sci, Part A-2*, 1972, **10**:473~488
- 19 Takenoga M *et al.* *Rep Prog Polym Phys Japan*, 1977, **20**:539~548
- 20 Takenoga M *et al.* *Rep Prog Polym Phys Japan*, 1975, **18**:246~260
- 21 McLaren M G. Ph D Thesis University of Cambridge Makinson, and Tabor, 1962
- 22 Bopp C D, Sisuan O. ORNL, 1373, 1953
- 23 Wall L A. *J Appl Polym Sci*, 1959, **2**(5):251
- 24 Kline D E, Sauer J A. *J Polym Sci Part A*, 1963, **11**:1621~1626
- 25 McLaren K J. *Brit J Appl Phys*, 1965, **16**:185~193
- 26 Keith W *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**:3769~3786
- 27 Tutiya M. *Jpn Appl Sci*, 1970, **9**:1204~1209
- 28 Tutiya M. *Poly J*, 1974, **6**:39~44
- 29 Campbell D. *J Polym Sci, Part D*, 1970, **4**:91~181
- 30 Hedvig P. *J Polym Sci, Part A*, 1969, **17**:1145~1152
- 31 Shneider E E. *J Chem Phys*, 1955, **30**:376~378
- 32 Lvejoy E R. *J Appl Polym Sci*, 1965, **9**:401~410
- 33 Iwasaki M. *Kobunshi*, 1969, **18**:18~24
- 34 Iwasaki M. *J Polym Sci*, 1969, part A 1537~1547
- 35 Bowers G H, Lovejoy E R. *I E C Prod Res Dev*, 1962, **1**:89~92
- 36 孙家珍等. 中华人民共和国国家发明奖报告附录. 1979
- 37 SUN J Z, ZHANG Y F, ZHONG X G. *Polymer*, 1994, **35**(13):2881~288
- 38 SUN J Z, ZHANG Y F, ZHONG X G *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1994, **44**(6):655~659
- 39 SUN J Z *et al.* *IAEA Workship (Hungry)*, Private comm, 1988
- 40 Kosmgin B P. *Vysokomol Soedin, Sec A*, 1973, **14**(7):1603
- 41 Nishioka A, Matsumae K. *J Appl Polym Sci*, 1959, **2**:114~120
- 42 Scherer A E, Kline D E. *J Appl Polym Sci*, 1967, **11**:341~355
- 43 Oshima A, Tabata Y, Kudoh H *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1995, **45**(2):269~274
- 44 Oshima A, Seguchi T, Ikeda S *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1997, **49**(2):279~284
- 45 Iwasaki M. *J Chem Phys*, 1967, **47**:554~559
- 46 Siegel S *et al.* *J Chem Phys*, 1967, **46**:3904~3912
- 47 Hedvig P. *J Polym Sci, A1*, 1969, **7**:1145~1152
- 48 ZHONG X G, YU Y, ZHANG Y F. *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**(1~3):129
- 49 McCrum N G. *J Polym Sci*, 1959, **34**:355~2369
- 50 Ohzawa Y, Wada Y. *Jpn J Appl Phys*, 1964, **3**:436~447

- 51 Sauer J A, Kline D E. *J Polym Sci*, 1955, **18**:491~495
52 McCrum N G. *J Polym Sci*, 1958, **27**:555~558
53 Righy H A, Bunn C W. *Nature*, 1949, **164**:583~583
54 Oshima A, Seguchi T, Ikeda S *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1997, **49**(5):581~588
55 Bunn C W *et al.* *J Polym Sci*, 1958, **28**:365~375
56 Mellio L, Wundelich B. *J Polym Sci*, A2, 1969, **17**:2043~2050
57 Mellio L, Wundelich B. *J Polym Sci*, Part B, 1972, **10**:57~61
58 Mellio L, Wundelich B. *Kolloid Z U Z Polym*, 1972, **250**:417~425
59 Rhodes M B, Stein R S. *J Appl Phys*, 1968, **39**:4903~4909
60 ZHONG X G, YU Y, SUN J A *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1993, **47**:21~24
61 ZHONG X G, SUN J Z, WANG F S *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1992, **44**:639~642
62 Tabata Y *et al.* 第 40 回放射化学讨论会, 日本, 1997, 10~12

RADIATION EFFECT ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE

DENG Pengyang ZHONG Xiaoguang SUN Jiazhen

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022*)

ABSTRACT Polytetrafluoroethylene (PTFE) has always been regarded as a typical kind of radiation degradation polymer. But, in fact, PTFE can be induced crosslinking by γ -ray or electron beam at some special conditions (free oxygen and a narrow temperature region at 335 ± 5 °C). Compared with radiation degradation PTFE, crosslinking PTFE owns a lot of new properties. Some articles concerning with these have been published, which will be systematically reviewed in this.

KEYWORDS Radiation degradation, Radiation crosslinking, Polytetrafluoroethylene