



聚四氟乙烯-苯乙烯-反丁烯二酸辐射接枝共聚合—表面结构和粘结性能的关系

唐荣保 陈鹤鸣 梁恕湘

(晨光化工研究院)

摘要 本文用偏光显微镜和扫描电子显微镜研究了聚四氟乙烯-苯乙烯-反丁烯二酸接枝共聚物的表面和断面结构。在实验温度 $19\sim 40^{\circ}\text{C}$ 范围内, 辐照剂量率高于临界辐照剂量率, 接枝发生在薄膜表面, 反之低于临界辐照剂量率, 接枝在薄膜整体内进行。在表面接枝的条件下, 接枝共聚物表面形成大大小小的有规则的球状结构。接枝的表面层是由聚四氟乙烯-苯乙烯-反丁烯二酸接枝共聚物的内层和苯乙烯-反丁烯二酸均聚物的外层所组成, 它们之间以化学键相联。粘结性能的主要贡献是外层。根据单体的扩散和渗透讨论了接枝过程和机理, 及其对表面结构的影响。凡为表面接枝, 其粘结强度均大于 100 kg/cm^2 , 反之整体接枝的粘结强度均在 40 kg/cm^2 以下。

关键词 聚四氟乙烯; 苯乙烯; 反丁烯二酸; 辐射接枝共聚合; 表面接枝; 整体接枝; 表面结构; 粘结性能。

引言

辐射接枝改善聚四氟乙烯的表面性能已有不少报道^[1~10]。以苯乙烯为单体, 接枝量达10%, 粘结强度可为纯聚苯乙烯的粘结强度^[11]。以甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体, 接枝后粘结强度为 14 kg/cm^2 ^[12]。辐射接枝改善聚四氟乙烯的粘结性能可能比其它的方法便宜, 可望工业化生产^[13]。

辐射接枝聚四氟乙烯的表面结构与性能之间的关系, 接枝条件对表面结构的影响未见报道。聚四氟乙烯-苯乙烯-反丁烯二酸辐射接枝共聚合, 粘结强度可达 $80\sim 100\text{ kg/cm}^2$ ^[14~15], 发现接枝温度、辐照剂量率、单体浓度及溶剂等是影响粘结强度的主要因素。这些因素与接枝共聚物的表面形态结构有密切的关系, 因而控制辐照参数的变化, 产生特定结构的表面是提高粘结性能的重要途径。

本文采用偏光显微镜、光学显微镜和扫描电镜对聚四氟乙烯接枝共聚物的断面和表面形态结构进行了探讨, 以期找出表面结构和粘结性能之间的关系, 并且也讨论了若干因素对表面结构的影响。

实验部分

1. 原料

聚四氟乙烯(以下简称 F_4), 0.1 mm 厚, 不定向, 晨光化工研究院三分厂制品; 苯乙烯, 用一般减压蒸馏法纯化; 其它试剂均为化学纯。

2. 接枝过程

采用共辐照法, 苯乙烯-反丁烯二酸饱和的乙醇溶液, 在限量空气下接枝, 接枝完毕后用苯萃取除去均聚物, 60℃烘干至恒重。

3. 粘结强度的测定

采用搭接法测定剪切强度, 环氧-聚酰胺为粘结剂, 100℃固化6小时。

4. 显微分析

垂直于样品表面切制断面。厚为10~20 μm, 用偏光和光学显微镜观察断面; 用国产D 6420扫描电镜观察接枝共聚物的表面结构。

结果与讨论

1. 接枝共聚物的断面结构

在温度19~40℃和0.07~27 rad/s剂量率下制得的F₄-苯乙烯-反丁烯二酸接枝共聚物断面结构照片, 可分为三种类型见图1(A、B、C)。未接枝F₄的断面照片见图2。

F₄是结晶高聚物, 在单偏光显微镜下具有带状结晶构成, 在正交偏光下呈各向异性(见图2)。当接枝苯乙烯-反丁烯二酸后, 即导致F₄膜表面结构密度和光程差的变化, 在单偏光下观察到黑色线条, 随着接枝共聚反应的进行, 消光线逐渐向各向异性层内迁移, 因而可藉此线移动的距离

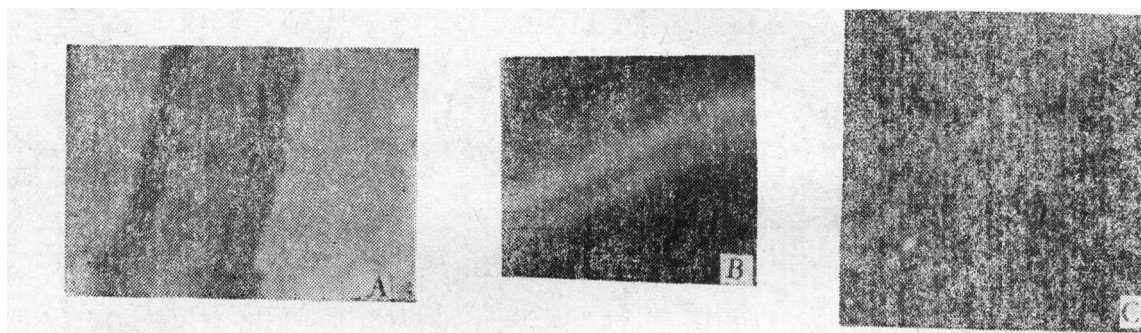


图 1-(A)

光学显微镜照片($\times 200$); 接枝温度 40℃; 辐照剂量率 27.8 rad/s; 接枝量 10.4%; 粘接强度 137 kg/cm²。

Fig. 1-(A)

Photomicrograph of sample ($\times 200$); Grafting temperature 40℃; Radiation intensity 27.8 rad/s; Grafted amount 10.4%; Adhesive strength 137 kg/cm²。

图 1-(B)

正交偏光显微镜照片($\times 120$); 接枝温度 28℃; 辐照剂量率 0.07 rad/s; 接枝量 9%; 粘结强度 23 kg/cm²。

Fig. 1-(B)

Crossed polarizer photomicrograph of sample ($\times 120$); Grafting temperature 28℃; Radiation intensity 0.07 rad/s; Grafted amount 9%; Adhesive strength 23 kg/cm²。

图 1-(C)

正交偏光显微镜照片($\times 120$); 接枝温度 26℃; 辐照剂量率 3.12 rad/s; 接枝量 29%; 粘结强度 78 kg/cm²。

Fig. 1-(C)

Crossed polarizer photomicrograph of sample ($\times 120$); Grafting temperature 26℃; Radiation intensity 3.12 rad/s; Grafted amount 29%; Adhesive strength 78 kg/cm²。

图 1 接枝共聚物的断面照片

Fig. 1 Cross photographs of graft copolymers

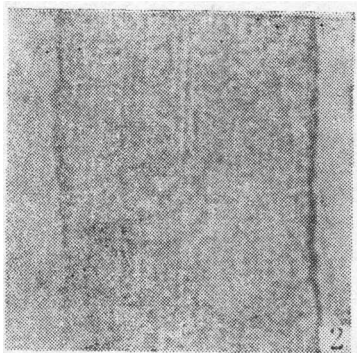


图2 单偏光未接枝 F_4 的断面照片($\times 360$)
Fig. 2 Cross section of ungrafted F_4 under uncrossed polarizers ($\times 360$)

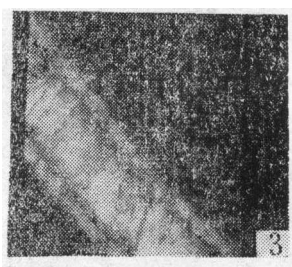
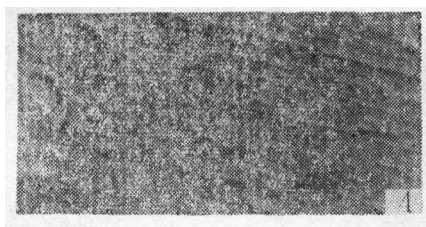


图3 A型断面的正交偏光照片($\times 120$)
Fig. 3 Cross polarizer photograph of A cross section ($\times 120$)



辐照剂量率, 27.8 rad/s;
接枝量, 8.3%;
粘结强度, 118 kg/cm²;
Radiation intensity, 27.8 rad/s;
Grafted amount, 8.3%;
Adhesive strength, 118 kg/cm²;

图4 接枝共聚物的扫描电镜图($\times 100$)
Fig. 4 SEM of grafted copolymer ($\times 100$)



辐照剂量率, 3.23 rad/s;
接枝量, 25%;
粘结强度, 130 kg/cm²;
radiation intensity, 3.23 rad/s;
grafted amount, 25%;
adhesive strength, 130 kg/cm²;

图5 接枝共聚物的扫描电镜图($\times 100$)
Fig. 5 SEM of grafted copolymer ($\times 100$)

来估计接枝层的厚度。

A断面: 这种接枝共聚物表面较粗糙, 并随接枝量增加而增加。断面中间的部分为未接枝的 F_4 (图中的亮带) 而断面的外沿为接枝共聚层的各向同性层 (图中两边夹的黑带) 两者之间有十分明显的界线。这种接枝共聚层是由接枝共聚物(F_4 -苯乙烯-反丁烯二酸) 和均聚物 (苯乙烯-反丁烯二酸) 组成, 前者为接枝共聚的内层, 后者为其外层, 内外层之间以化学键相连^[16~17] (见图3)。因为在正交偏光下, 这条黑色线条在光学上系各向同性, 呈现全消光并且在膜内观察到第二条消光线, 由于各向异性体 F_4 为光亮背景, 清晰可见。这种断面结构的粘结强度都在 100 kg/cm² 以上, 显然这是最外层苯乙烯-反丁烯二酸均聚物的贡献。

根据该体系的接枝共聚的动力学研究, 由于单

体溶液不能溶胀 F_4 , 而能轻度溶胀接枝共聚物, 因此接枝首先发生在表面, 继而单体可扩散进入接枝共聚部位, 当单体的接枝速度大于其扩散速度, 单体被阻止并转为聚合物而接枝在 F_4 链上。随着接枝量的增加, 单体更易扩散, 从而使接枝层吸收更多的单体, 最终导致在断面照片上出现高低不平的锯齿形, 在膜的表面层形成大大小小的球状结构 (见表面结构照片图4、5)。

B断面: 这种接枝共聚物外表光滑、反光, 断面照片上苯乙烯-反丁烯二酸各向同性体与 F_4 各向异性体构成明暗相间的结构组态, 界线模糊。动力学研究表明, 当辐射剂量率低于临界辐射

剂量率时,单体的扩散速度大于其接枝共聚速度,这时单体扩散速度进入接枝部位后不能全部聚合,继续扩散到接枝与未接枝部位的界面而发生聚合,结果逐将接枝部位逐渐推至 F_4 膜纵深。当接枝量较大时,即造成 F_4 膜的整体接枝,这种断面结构的粘结强度均低于 40 kg/cm^2 。

C断面:它介于A、B断面之间,照片上各向同性镶边中出现许多 F_4 各向异性的条纹,而且垂直于样品表面,由 F_4 面向外发射。在正交偏光下,这种白色条纹应是接枝共聚物中 F_4 分子取向的表征。在 F_4 膜中, F_4 分子的取向应与膜面平行。而在接枝共聚过程中共聚物中 F_4 分子取向发生了变化,与膜面垂直。这是由于 F_4 在射线作用下,某些部位产生自由基而引发单体接枝共聚,随后单体又沿着接枝链扩散,这种扩散方向垂直于 F_4 膜的表面,亦垂直于 F_4 分子的取向。正因为这种单体的“扩散应力”的存在,能使接枝共聚物中 F_4 分子沿“扩散应力”的方向发生再取向。从而在各向同性镶边中出现垂直于样品表面的 F_4 条纹。在研究动力学过程中^[18],发现这种断面结构只是在特定的条件下产生,即辐照剂量率大于或等于临界剂量率,聚合速度大于或等于扩散速度的条件下才能实现。这种断面结构的粘结强度约为 78 kg/cm^2 。

2. 接枝共聚物的表面结构

在温度 33°C 和不同剂量率下制得接枝共聚物的扫描电镜图,如图4、5。图6为图5中某个球状物的扫描电镜图。



图6 球状物扫描电镜图($\times 1000$)
(接枝条件同图5)

Fig. 6 SEM of spheric particles ($\times 1000$)
(grafting conditions are the same as those Fig. 5)



图7 接枝共聚物的扫描电镜图($\times 9000$)
(接枝条件同图4)

Fig. 7 SEM of grafted copolymer ($\times 9000$)
(grafting conditions are same as those in Fig. 4)

由这些扫描电镜图可以看出,剂量率不同,其表面形态结构也不同。在较高剂量率下制得的接枝共聚物,表面堆积着大小不等的球状物(见图4、5)。而在较低剂量率下制得的接枝共聚物,表面结构类似于未接枝 F_4 的结构,平整光滑。在动力学研究中^[18],我们求得了 33°C 下接枝共聚物的临界剂量率为 2.1 rad/s ,并认为在临界辐照剂量率之上为表面接枝,在临界辐照剂量率之下为整体接枝。图4、5系典型的表面接枝,只是辐照剂量率不同,表面球状物的密集程度也不同,这是因为辐照剂量率不同,平均接枝速度也不同,图4的平均接枝速度小于图5的缘故。由照片还可以见到,球状物能把原始 F_4 膜上的加工刀痕遮住,而无球状物的地方,仍能看到加工刀痕,这也充分表明它是真正的表面接枝。

在表面接枝的情况下,当接枝量较大时,小球可长得很大(图6)。可以看到,球状物表面凹

凸不平,呈多层结构,这是由于单体在接枝共聚物中,接枝——溶胀——接枝——溶胀过程的反复进行而造成的。由于 F_4 表面存在着各种大小的球状物,而且每个球状物的表面系一层均聚物,即苯乙烯—反丁烯二酸共聚物,因而它的粘结强度均在 100 kg/cm^2 以上。

表面接枝共聚物的球状物,随辐照剂量率约增大而变得更细密(见图4)。但放大了9000倍时,即能见到小球之间存在着空隙,如图7所示。这说明即使是表面接枝, F_4 膜表面并非全是接枝层,还存在 F_4 膜的原始表面,从而才形成不连续异相结构。

我们还看到,表面球状物沿 F_4 加工刀痕方向有规则地排列着(见图4)。这是因为加工刀痕处存在着机械应力,在该应力方向上有利于单体的吸附、接枝和扩散的缘故。

在低于临界辐照剂量率下制得的样品表面,平整光滑,与未接枝 F_4 的十分相似,表面仍存在原 F_4 膜的加工痕迹,这是由于接枝共聚物填平了原 F_4 膜表面的凹凸不平处而更为平坦。但这种样品即使接枝量高达62.5%(在低辐照剂量率和高剂量下制得),但其粘结强度只有 30 kg/cm^2 左右。这是因为在此条件下,单体的扩散速度远大于接枝共聚速度,接枝部位随时间而不断渗入 F_4 膜内,最后形成均匀的整体接枝,从而对 F_4 膜的表面改性贡献甚小。

结 论

辐射接枝共聚合是改进 F_4 粘结性能的一个有效途径。观察接枝共聚物的断面及表面形态结构,可以了解接枝发生的部位及其分布状况,进而推断接枝过程中单体的扩散、渗透情况,并能近似估算接枝层的厚度。由结构照片表明,粘结性能取决于接枝层的组成及其形态结构,而它们与辐照参数有密切关系,在高于临界辐照剂量率下接枝,接枝共聚物表面出现球状结构,粘结强度 $>100\text{ kg/cm}^2$;反之,为整体接枝,表面光滑,粘结强度 $<40\text{ kg/cm}^2$;在大于或等于临界辐照剂量率时,产生特点的共聚物结构,粘结强度为 78 kg/cm^2 。因此,可藉接枝球状物的尺寸大小,密集程度和形态结构的多样化,选择最佳的辐射接枝条件,设计特定的表面结构,以达到改善 F_4 粘结性能之目的。

参 考 文 献

- [1] J. Dobo, *plaste and kantschuk.*, 7, 393 (1960).
- [2] D. S. Ballantion, *Modern Plastics*, 35, 171 (1957).
- [3] J. Dobo, *Magy. Kem. Foly.*, 67, 85 (1961).
- [4] J. Dobo, *Magy. Kem. Foly.*, 121 (1962).
- [5] A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymer*, 40 (1960).
- [6] A. J. Restainó, *J. Polym. Sci.*, 36, 499 (1959).
- [7] A. Chapiro, *Fr. Pat.*, 1, 130, 099 (1956).
- [8] A. Chapiro, *J. Polym. Sci.*, 29, 321 (1958).
- [9] D. S. Ballantine, *B N L. Rept.*, 414, 7~81 (1956).
- [10] A. M. Jinchybowska-Bonamour, *J. Chim. Phys.*, 63, 881 (1966).
- [11] W. K. Chen, D. S. Ballantine, *J. Polym. Sci.*, 23, 903 (1957).
- [12] Kazuo Manaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3635 (1965).
- [13] F. Poflen, *Chem. Eng. News*, 37, 5, 44 (1959).
- [14] 张志平, 段明春, 唐荣保, 陈鹤鸣, *塑料工业*, 5, 16 (1975).
- [15] 段明春, 唐荣保, 张志平, 陈鹤鸣, *辐射化学*, p. 87. 原子能出版社, 1977年.
- [16] Shinzo Yamakaw, *Macromol.*, 9, 5, 754 (1976).
- [17] 陈鹤鸣, 张志宏, 唐荣保, *高分子通讯*, 6, 348 (1979).

(1983年11月4日收到)

THE RADIATION INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF POLYTETRA FLUOROETHYENE-STYRENE-FUMARIC ACID --RELATION BETWEEN SURFACE STRUCTURE AND ADHESIVE PROPERTY

Tang Rongbao Chen Heming Lyan Shusyan
(Chenguang Institute of Chemical Industry)

ABSTRACT The polarization microscope and scanning electron microscope were used to study the surface structure and the cross section of the grafted copolymer of polytetrafluoroethylene--styrene--fumaric acid in this paper. In the range of the experimental temperatures (19~40 °C), when the radiation intensity is higher than the critical radiation intensity, the grafting takes place on the surface of film. On the contrary, the grafting proceeds in the mass. Under the surface grafting conditions, the spheric particles are formed on the surface of grafting copolymer. It was found that the inner layer is the grafted copolymers of polytetrafluoroethylene--styrene--fumaric acid and the outer layer the homopolymer of styrene--fumaric acid. The outer and inner layers are linked by chemical bonds. The main contribution to the adhesive strength is made by outer layer. The grafting process and mechanism and effect of grafting conditions on surface structure have been discussed considering the diffusion and permeation of monomers. In the case of surface grafting, the adhesive strength is found to be above 100 kg/cm². On the contrary, the adhesive strength is found to be lower 40 kg/cm², when grafting took place throughout the PTFE substrate.

KEY WORDS Polytetrafluoroethylene; Styrene; Fumaric acid; Radiation graft copolymerization; Surface grafting; Bulk grafting; Adhesive strength.