

含氟聚合物的辐射交联 I. 氟塑料-46 的辐射交联反应规律

孙家珍 朱相林 张月芳

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 氟塑料-46 在真空和高温下(熔点附近)能辐射交联成网状结构高分子。这可以从凝胶形成,高弹态的出现及序态结构变稠密等实验结果得到证明。交联后氟塑料-46 的耐高温性能有所改善。

氟塑料-46 的辐射交联反应遵循无规交联理论。凝胶化剂量随辐照温度的升高而降低。辐射交联 G 值随温度增加而增加, 240℃时 G 值为 1.16。升高温度增加高分子链的活动能力,有利于辐射交联反应。

关键词 氟塑料-46; 辐射交联; 含氟聚合物; 无规交联理论; Charlesby-Pinner 关系式; 交联高分子的表征。

前 言

四氟乙烯和六氟丙烯共聚物(以下简称氟塑料-46)具有良好的耐热性能,自润滑性能,加工工艺性能,电绝缘性能,化学稳定性及耐候性。因此它是一种性能优良的工程塑料,但它还有一些缺点,有时制品出现应力开裂现象,耐高温性能还不够好等,这就限制了氟塑料-46 的实际使用范围。

辐射交联可使氟塑料-46 形成网状结构高分子,即在线型分子间形成新的联结键,从而加强了分子间的联结力,有利于克服上述缺点。

Bowers 等^[1]曾研究过氟塑料-46 的辐射交联反应,发现氟塑料-46 只有在其玻璃化转变温度以上辐照,才能进行交联反应。但对辐射交联反应规律及交联后氟塑料-46 的结构和性能缺乏深入的探讨。

我们用多种高分子物理方法表征了辐射交联氟塑料-46,同时发现氟氯油在高温下能溶解氟塑料-46,因而有可能深入研究氟塑料-46 的辐射交联反应规律。

实 验

1. 辐射交联

用国产氟塑料-46(六氟丙烯含量在10~20%重量比之间)。辐照是在 60,000 Ci 钴-60 源中进行的,剂量率用硫酸亚铁法测定。

2. 凝胶含量测定

将氟塑料-46 切成碎片,放入镍网袋中,悬挂在氟氯油(三氟氯乙烯低聚物)的回流气氛中,回流 24 小时,然后冷却,用丙酮洗涤三次,最后在烘箱内烘至恒重。称量不溶物即得凝胶含量。

3. 机械强度

在 DL-1000 型电子拉力试验机上测定。

4. 熔融粘度

用XRZ-400型熔融指数测定仪测定氟塑料-46的熔融指数(MI),而熔融粘度 = $\frac{53150}{MI}$ (泊)^[2]。

5. 失强温度

将70×2×0.2毫米试片以专用夹具固定后,下挂1 kg/cm²荷重,后放入升温速度为2.4℃/min烘箱中,记录试样断裂温度,即为失强温度。

表1 氟塑料-46辐射裂解及辐射交联的结果

Table 1 The Results of Radiation Degradation and Crosslinking of Fluoropolymer F-46

吸收剂量*(兆拉特) Dose* (Mrad)	熔融粘度(×10 ⁻⁴ 泊) Melt Viscosity (×10 ⁻⁴ p)	凝胶含量(%) Gel Content (%)	抗张强度**(公斤/厘米 ²) Tensile Strength (kg/cm ²)	伸长率(%) Elongation (%)
0	11	0	43	520
1.5	410	0	50	540
2.5	760	微量	51	620
3.0	不流动	17	56	690
5.0	不流动	51	67	920
6.0	不流动	67	55	600
7.5	不流动	70	48	490
10.0	不流动	68	53	600
20.0	不流动	80	38	350
5.0***	0.2	0	脆裂	

* 辐照温度 240℃, 真空。

** 测定温度 200℃。

*** 辐照条件 室温, 空气。

结果和讨论

1. 辐射交联反应

我们在室温和较高温度下(210~240℃)进行氟塑料-46的辐射交联反应, 所得结果列于表1。

表1所列数据说明, 室温(低于氟塑料-46的玻璃化温度)有氧存在时主要发生裂解反应, 分子量下降, 失去机械强度。真空和高温下, 随辐照剂量增加, 熔融粘度及凝胶含量都增加, 高温抗张强度及伸长率都有明显增加, 通过极大值后下降, 这些结果和 Bowers^[1]等所报导的结果相似。

2. 辐射交联氟塑料-46的表征

(1) 温度-形变曲线 辐射交联后氟塑料-46在温度-形变曲线图上出现了网状结构高分子所特有的高弹态区域, 见图1。而未辐射交联的氟塑料-46只有玻璃态和粘流态存在, 未见有高弹态区域,

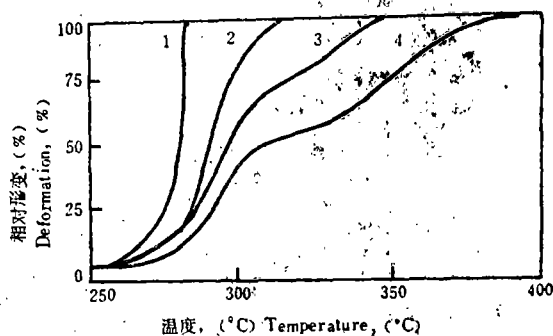


图1 氟塑料-46的温度形变曲线图
Fig. 1 The Temperature-Deformation curve of fluoropolymer F-46
1) 0 Mrad, 2) 3 Mrad, 3) 6 Mrad, 4) 10 Mrad.

见图 1 曲线 1。

(2) 失强温度 辐射交联前后氟塑料-46 的失强温度列于表 2。从所列数据可以看到随着交联度的增加, 失强温度有较大幅度的提高。

(3) 力学性能的温度依赖关系 力学性能对温度的依赖关系从某种意义上说可以表征所测定的高分子是线型的或是网状结构的。因为线型高分子对温度比较敏感, 温度升高力学性能迅速下降, 而网状结构高分子则对温度比较不敏感, 升温时力学性能下降趋势比较缓慢^[3]。图 2 列着氟塑料-46 的这些数据。

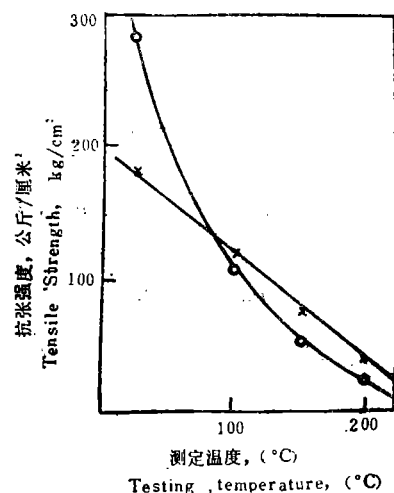


图 2 氟塑料-46 抗张强度与测定温度的关系

Fig. 2 The Relationship of tensile strength and testing temperature of fluoropolymer F-46

○ 未交联 × 交联

从图 2 结果可以看到未交联的氟塑料-46 的抗张强度 (T_B) 的对数与测定温度 (T) 作图有较好的线性关系, 即 $\log T_B \propto \frac{1}{T}$ 。而交联后的氟塑料-46 其 T_B 与 T 作图即成线性关系, 即 $T_B \propto \frac{1}{T}$ 。显然后者随测定温度而下降的速度要缓慢些。

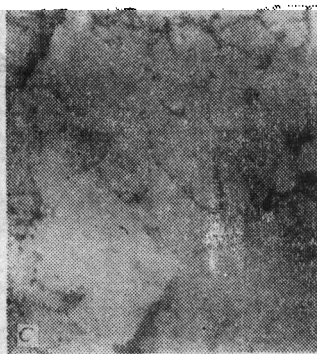
(4) 形态结构 用电子扫描显微镜观察氟塑料-46 辐射交联前后的形态结构, 可以看到未交联试样为脆性断裂, 断裂后球晶边缘明显, 有明显的球晶中心, 表面凹凸差别较大。辐射交联后断面情况不同, 球晶边缘虽然存在, 但内部的放射条纹结构消失, 表面凹凸不明显, 比较平坦, 见图 3。



a. 0 Mrad, $\times 245/2$



b. 0 Mrad, $\times 10,000/2$



c. 230°, 50 Mrad, $\times 245/2$,



d. 230°, 50 Mrad, $\times 10,000/2$,

图 3 氟塑料-46 的电子扫描显微镜图片

Fig. 3 SEM Picture of fluoropolymer Fs-46

表 2 氟塑料-46 的失强温度
Table 2 The No Strength Temperature of Fluoropolymer F-46

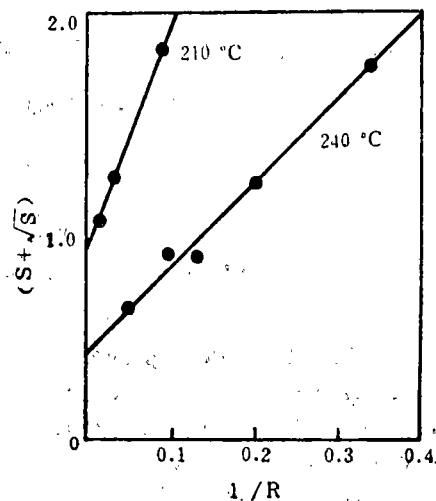
吸收剂量 (兆拉特) Dose (Mrad)	失强温度 (°C) No Strength Temperature (°C)
0	290
3	320
6	370
10	382

我们测定了辐射交联前后氟塑料-46的密度,发现交联后密度有所增加,这表明聚集态结构更趋紧密,这一点和扫描电镜的结果是一致的,数据列于表3。

表3 氟塑料-46的密度

Table 3 The Density of fluoropolymer F-46

氟塑料-46 Fluoropolymer Fs-46	密度(克/厘米 ³) Density (g/cm ³)
未交联	2.1530
辐射交联 3 Mrad, 230℃	2.1750
辐射交联 50 Mrad, 230℃	2.1813

图4 氟塑料-46 $(S + \sqrt{S})$ 和 $\frac{1}{R}$ 的关系曲线Fig. 4 $(S + \sqrt{S}) \sim \frac{1}{R}$ Relationship of fluoropolymer F-46

3. 氟塑料-46 辐射交联遵循无规交联理论

氟塑料-46 是分子链比较僵硬的高分子,根据本实验室研究结果, $T_g = 363^\circ\text{K}$, $\sigma = 1.81$ 。用这些数据计算辐射交联通式^[4]中的 β 值为 0.91, 颇接近于 Charlesby-Pinner 关系式^[5]中 $\beta = 1$ 。我们将不同温度下辐射交联的氟塑料-46,测定其溶胶分数和辐照剂量的关系,然后用 Charlesby 关系式处理,可以看到线性关系较好,这说明氟塑料-46 的辐射交联遵循无规交联理论。结果列于图4。

从图4测得氟塑料-46 辐射交联的有关参数列于表4。

表4 氟塑料-46 的辐射交联参数

Table 4 Radiation crosslinking parameters of fluoropolymer F-46

辐照温度 Irradiation Temperature ($^\circ\text{C}$)	$P_0 \times 10^4$	$Q_0 \times 10^4$	P_0/Q_0	凝胶化剂量 Dose of Gelation, R_{gel} (Mrad)	G_c
210	0.47	0.55	0.85	10	0.29
240	0.68	1.60	0.42	2.5	1.16

表4结果表明氟塑料-46 辐射交联时,提高辐照温度可以明显的降低凝胶化剂量 R_{gel} , 提高辐射交联 G 值。这说明提高温度有利于分子链的活动能力,有利于辐射交联反应。从表4所列数据还可以看到,温度从 210°C 升高到 240°C 时 Q_0 值提高近3倍,提高幅度较大;而 P_0 值则变化不大,只差0.5倍。因此可以认为分子链较僵硬的氟塑料-46 在它的分解温度或熔点以下的温度辐射交联时,提高温度只对交联密度有较大的贡献,而对裂解密度影响较小。

参 考 文 献

- [1] G. H. Bowers, E. R. Lovejoy, I. E. C. Prod. Res. and Develop., 1, 89 (1962).
E. R. Lovejoy, M. I. Bro, G. H. Bowers, J. Applied Polymer Sci., 9, 401 (1965).
- [2] G. H. Bowers, U. S. 3, 116, 226 (1963).
- [3] 孙家珍, 核技术, No. 5, 1(1983).
- [4] 张万喜, 孙家珍, 钱保功, 辐射研究与辐射工艺学报, 2, No. 4, 1 (1984).
- [5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A, 249, 367 (1959).

(1985年9月26日收到)

RADIATION CROSSLINKING OF FLUOROPOLYMER I, RADIATION CROSSLINKING REACTION OF PERFLUOROETHYLENE PROPYLENE

Sun Jiazhen Zhu Sianglin Zhang Yuefang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT Fluoropolymer F-46 may be crosslinked by irradiation under vacuum and a temperature below or near its melting point. It leads to formation of network macromolecules. The presence of network structure of radiation crosslinked F-46 was proved by the following facts: gel formation, appearance of rubbery plateau region and a more closely packing condition of molecular aggregation. The high temperature property of radiation crosslinked F-46 shows beneficial improvement.

The radiation crosslinking of F-46 follows the theory of random crosslinking. The dose of gelation is decreased with the increasing of temperature. The radiation crosslinking G value is increased with the increasing of temperature, at 240°C the G value is 1.16. The mobility of polymer chain is increased with the temperature and it will promote radiation crosslinking of fluoropolymer F-46.

KEY WORDS Fluoropolymer F-46; Radiation crosslinking; Theory of random crosslinking; Charlesby-Pinner relationship; Characterization of crosslinked polymer.