

一些含氟聚合物的分子链的柔顺性 对其辐射交联行为的影响*

张万喜 张月芳 齐翠珍 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了一些含氟聚合物的分子链的柔顺性对其辐射交联行为的影响,并证实了文献[1]给出的溶胶分数与辐照剂量的关系式对含氟聚合物的适用性。

关键词 含氟聚合物; 辐射交联; 高分子结构; 玻璃化转变温度。

引言

大多数含氟聚合物具有耐高温、耐低温、耐化学腐蚀及良好的电绝缘等性能,因而受到了现代工业普遍重视,辐射交联则能使之具有新的多种优良性能。因此研究它们的交联规律有着重要的意义。大量的实验事实表明,在线型聚合物的辐射交联过程中,聚合物的交联规律与其分子链的柔顺性有关。文献[1]的研究发现,在交联和裂解同时发生的辐照反应中,裂解密度与辐照剂量的 β 次方成比例,聚合物的 β 值与其分子链柔顺性有关。

本文试图把分子链的柔顺性与其交联行为联系起来,讨论含氟聚合物的溶胶分数与辐照剂量的关系,进而验证文献[1]的结论。

实验部分

1. 辐照

将含氟聚合物粉料干燥后,在油压机上压制成约1 mm厚的薄片,在真空下进行 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线辐照。

2. 凝胶含量的测定

准确称量0.2 g切碎的样品,在氮气保护下用各种含氟聚合物的溶剂热抽提,再用丙酮洗涤,烘干,恒重称量。

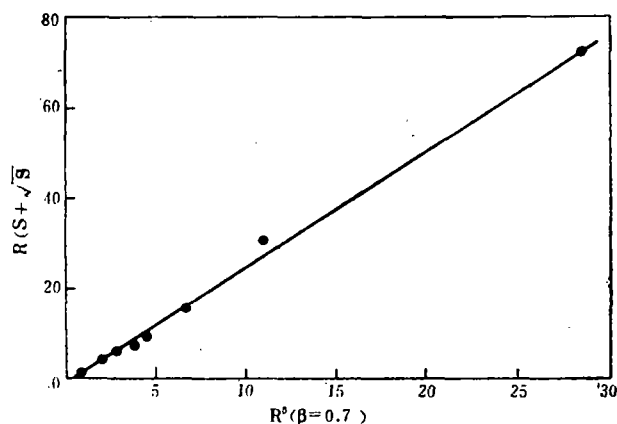
结果和讨论

文献[1]假定裂解度与剂量的 β 次方成正比,得出一个溶胶分数与辐照剂量的关系通式:

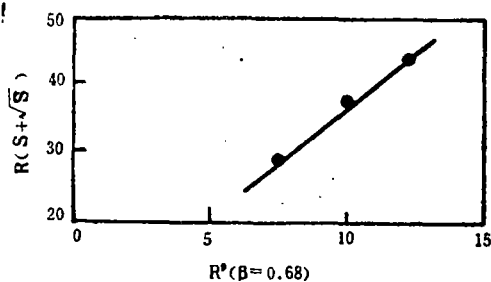
$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{p'_0}{q_0} R^\beta \quad (1)$$

其中, β ——与高分子结构有关的参数,实质上它表征了高分子交联几率; q_0 ——单位剂量产生的交联度; p'_0 ——常数; u_1 ——高分子的原始数均聚合度; S ——溶胶分数; R ——辐照剂量(兆拉特)。

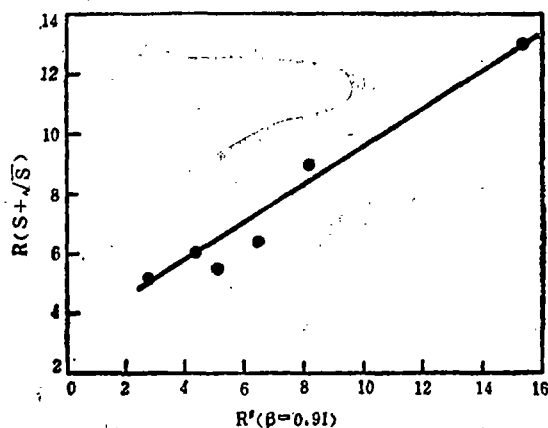
* 本工作曾得到联合国原子能机构的资助。



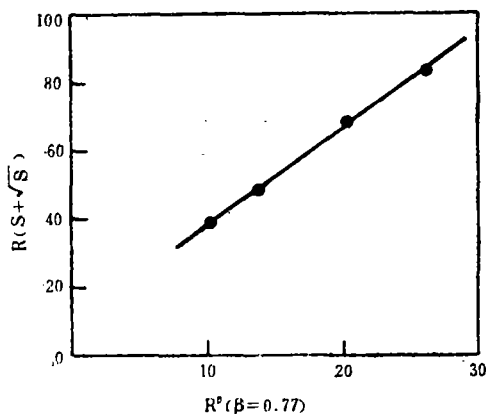
(a) 聚偏氟乙烯 Poly(Vinylidene fluoride)



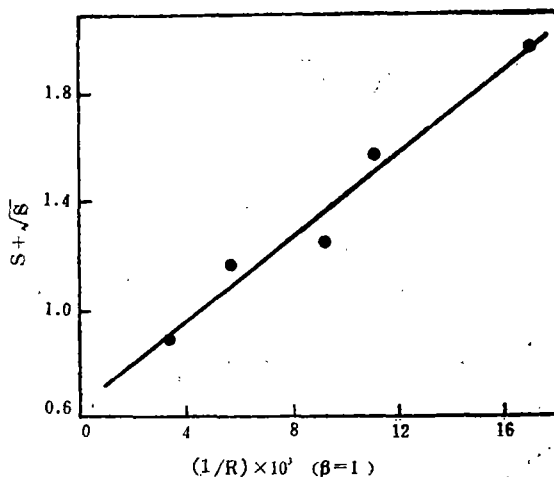
(b) F-2406



(d) F-46



(c) F-406



(e) 含氟聚酰亚胺 Fluoropolyimide

图 1 含氟聚合物的溶胶分数与辐射剂量间的关系
Fig.1 The Relationship between Sol Fraction and Radiation Dose for Fluoropolymers.

文献[2]曾建议了一个只用 T_g 值来估算 β 值的计算公式:

$$\beta = 0.002 T_g + 0.206 \quad (2)$$

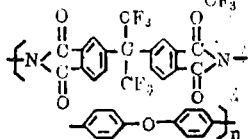
我们考察了含氟聚合物的辐射交联, 把各含氟聚合物的实验数据 S 和 R 代入式 (1) 中, 并假定一系列 β 值。考察 $R(S + \sqrt{S})$ 对 R^β 的线性关系, 线性关系最好的 β 值侧为该种聚合物符合式 (1) 的 β 值 (图 1)。表 1 中的 β 实验值是这样获得的。

按各含氟聚合物的 T_g 值由 (2) 式计算出它们的 β 值 (表 1)。从表 1 可见, 计算出的结果和实验结果是比较一致的。

由于含氟聚合物有其特殊的聚集态结构(高度结晶),分子链的堆积较紧密,所以它们的玻璃化转变温度 T_g 较其它结构类型的聚合物为高。文献[3]给出的各含氟聚合物的分子链内旋转势垒 U 表明含氟聚合物的值较大(表1),故分子内旋转位阻因子 σ 较大,因而其分子链较为僵硬。它们的 β 值也较大。比较表1中的 α 和 T_g 数据可知,含氟聚合物分子链柔顺性的顺序为:

聚偏氟乙烯 > F-2406 > F-406 > F-30 > F-46 > 含氟聚酰亚胺

表1 含氟聚合物的 β 值Table 1. β value for fluoropolymers.

聚合物 Polymer	结构 Structure	T_g (K)	$\sigma^{[3]}$	U (Kal/Mol.)	$\beta_{\text{实验值}}$ exp. (r)	$\beta_{\text{计算值}}$ cal.
聚偏氟乙烯 PVF ₂	$\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$	236	1.69	3.01	0.70 (0.995)	0.68
F-2406	$\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_m\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$ $\text{-(CF}_2\text{-CF)}_x$ OCF ₃	258	—	—	0.68 (1)	0.72
F-406	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_m\text{-(CF}_2\text{-CF)}_n$ OCF ₃	283	—	—	0.77 (1)	0.77
F-30	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-)}_n$	337	1.80	3.20	1 ^[4] (1)	0.88
F-46	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF-)}_n$ CF ₃	356	1.81	3.22	0.91 (0.980)	0.92
含氟聚酰亚胺 FPI		546	—	—	1 (0.980)	1.30

r——符合式(1)的相关系数。(Correlation coefficient fitting eq.(1)).

含氟聚酰亚胺分子结构中的苯环限制了分子链的内旋转,因此它的分子链较僵硬,其 β 值也就较大。而 F-406(全氟甲基乙烯基醚和四氟乙烯的共聚物)和 F-2406(偏氟乙烯-四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚的三元共聚物)属于氟橡胶其 T_g 值较低,分子链较柔顺,故易于交联,其 β 值较小。由此说明,含氟聚合物的辐射交联符合式(1)和式(2),可以从其结构预期含氟聚合物的辐射交联行为。

参 考 文 献

- [1] 张万喜,孙家珍,钱保功,辐射研究与辐射工艺学报,2,1 (1984).
- [2] 张万喜,何天白,孙家珍,钱保功,科学通报,22, 1410 (1985).
- [3] 何天白,侯春荣,应用化学,2,1 (1985).
- [4] 罗云霞,庞福成,孙家珍,高分子通讯,1,19 (1982).

(1985年10月29日收到)

THE EFFECT OF FLEXIBILITY OF FLUOROPOLYMERS ON THEIR RADIATION CROSSLINKING BEHAVIOR

Zhang Wanxi Zhang Yuefang Qi Chuizhen Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT In the present work, the effect of flexibility of fluoropolymers on their radiation crosslinking behavior have been studied and the validity of the relationship between sol fraction and radiation dose^[1] to the fluoropolymers have been assured.

KEY WORDS Fluoropolymers; Radiation crosslinking; Structure of polymers; Glass transition temperature.

本刊1986年第4卷第2期勘正

张仲纶等“BPS型TE-TE球形空腔电离室在15 MeV中子场测量的修正因子”一文, 1986, Vol. 4, No. 2, p 16, 图2的图应更正为下面图。并向作者和读者致歉。

本刊编辑部

