

F-40的辐射交联及其交联度的XPS表征

张万喜 张月芳 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

陈传正 孙 鹰

(吉林化学公司研究院)

摘要 本文首次用X-光电子能谱(XPS)研究了F-40的辐射交联机理以及交联度的表征。用XPS方法获得的F-40凝胶化剂量为4.1 Mrad。并发现在特定的剂量范围内, F-40的交联程度最大。

关键词 辐射交联; XPS; 凝胶化剂量; F-40。

引 言

已经知道有些含氟聚合物, 属不溶聚合物, 由于找不到合适的溶剂, 无法用凝胶含量法^[1]求其凝胶化剂量, 当然也无法用其表征交联度。F-40(四氟乙烯-乙烯共聚物)就属于这类不溶聚合物。对于交联高聚物的性能而言, 交联度是非常重要的。我们曾在聚偏氟乙烯及可溶含氟聚合物的辐射交联研究工作中^[2~3], 应用XPS方法表征了交联度。目前, 交联的F-40的XPS研究, 特别是用它表征交联度还未见文献报道。

实 验

1. 试样制备和辐照

将F-40粉料干燥后, 在油压机上压制成药0.2 mm左右厚的薄膜, 在真空(2.66 Pa)下用⁶⁰Co γ 射线辐照。

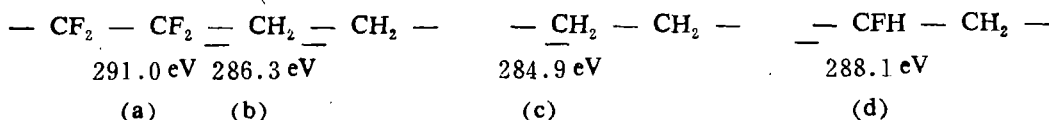
2. XPS测试

用岛津ESCA-650 B型X射线光电子能谱仪, 配有ESCA PAC-660计算机和曲线解析器, 以Mg K α 1,2 X射线($E_x = 1253.6$ eV)作激发源, 分析器室压力为 $8 \times 133.332 \times 10^{-8}$ Pa, 对Au 4f 7/2峰的半高宽为1.2 eV, 以样品镀金的Au 4f 7/2为83.8 eV做结合能校准。

结 果 和 讨 论

1. 交联机理

图1示出作为辐照交联的和未辐照的F-40的C_{1s}光电子峰结构。由图可见, 交联的F-40的C_{1s}谱中有4个峰, 各峰峰位分别为291.2 eV、288.5 eV、286.0 eV和284.4 eV, 这表明有4类碳原子集团。而未交联的F-40只有3个峰。众所周知, 碳原子所处化学环境不同, 其C_{1s}结合能位移也不相同, 根据文献[4]的计算结果知道下列基团的C_{1s}峰峰位如下:



可以认为, 交联的 F-40 的 C_{1s} 谱中的 1, 3, 4 峰分别归属于上述 a、b、c 基团, 2 峰属于基团 $—CF—$ 。这表明交联是通过脱掉 HF 而进行的, 从而导致了交联后样品的 F/C (氟原子与碳原子比) 的下降, 因而其 F/C 的变化必然与交联程度相关。表 1 给出了 F-40 的 F/C 随辐照剂量的变化。由表 1 可知, 在特定的剂量下, 交联 F-40 的 F/C 值最小, 其交联程度最大, 小于或超出这个剂量, 其交联程度都较小。这表明 F-40 不像一般聚合物那样, 交联度随辐照剂量的增加而增加。我们在 F-4 的辐射交联中也发现类似的现象, 目前还不十分清楚是什么原因造成的。

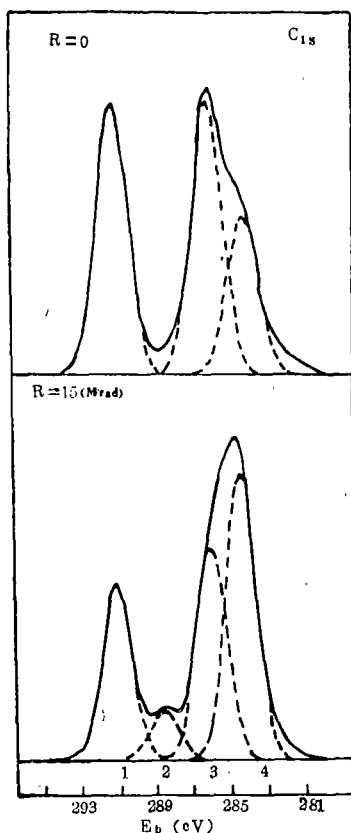


图 1 F-40 的 C_{1s} 谱
Fig. 1 The ESCA spectrum of F-40.

表 1 F-40 的 F/C 随辐照剂量的变化
Table 1 Variation of F/C of F-40 with radiation dose.

样 品 Sample	R (Mrad)	F/C
日 本 (Japan)	0	0.82
	3.3	0.78
	5.34	0.81
	7.4	0.51
	12.1	0.10
	15.0	0.54
	20	0.80
	30	0.74
国 内 (China)	54.4	0.72
	0	1.10
	2.37	0.84
	4.3	0.62
	6.7	0.50
	7.9	0.90
	17	0.94
	57	1.02

2. 交联度的表征

目前, 人们还不能用凝胶含量方法表征不溶高聚物的交联度, 更无法求得其凝胶化剂量。就 F-40 而言, 由于交联是通过脱掉 HF 进行的, 故 F/C 值与其交联度相关。为此, 我们可以用 XPS 方法测定出的 F/C 表征交联度^[3]。

以 F-40 的 F/C 对 R (辐照剂量) 作图 (见图 2), 得两条直线, 画一条以末辐照样品的 F/C 值为截距, 平行于 R 坐标的直线。可以认为该直线与前两条直线相交所对应的剂量为凝胶化剂量 R_g , 前两条直线相交处的剂量为最大交联度剂量 R_m (见图 2), 它们的数值分别为 4.1 Mrad, 12.1 Mrad。由图 2 可知, 在最大交联度剂量以后, F/C 明显增加, 这意味着有裂解发生。

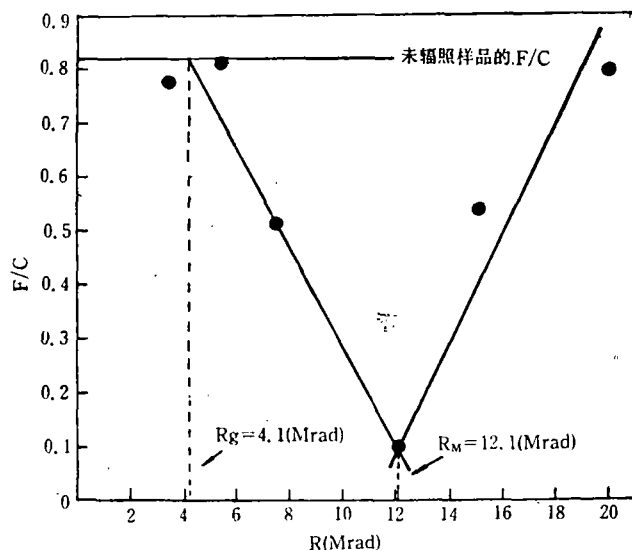


图 2 F-40 的 F/C 与 R 的关系

Fig. 2 The relationship between F/C of F-40 and R

本文曾得到联合国原子能机构的资助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).
- [2] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 应用化学, 2(2), 52(1985).
- [3] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 科学通报, 17, 1319(1985).
- [4] D. T. Clark and W. J. Feast, J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem., C 12(2), 191~286(1975).

(1986 年 4 月 7 日收到)

THE RADIATION CROSSLINKING OF F-40 AND CHARACTERIZATION OF ITS CROSSLINKING DENSITY BY XPS*

Zhang Wanxi Zhang Yuefang Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Chen Chunzheng Sun Ying

(Jilin Research Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT In this paper, radiation-induced crosslinking mechanism of F-40 (copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene) and characterization of the crosslinking density by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) have been first studied. The dose of gelation of F-40 calculated with a plot of F/C (ratio of fluorine to carbon) obtained from XPS against R (radiation dose) is 4.1 Mrad. It is found that the crosslinking density is the largest at a range of certain dose and it becomes smaller at other doses. The radiation dose to reach the maximum crosslinking density is approximately 12.1 Mrad.

KEY WORDS Radiation crosslinking; XPS; The dose of gelation; F-40.

*—The author would like to acknowledge International Atomic Energy Agency to fund this work.