

含氟聚酰亚胺的辐射交联及其交联度的 XPS 表征

张月芳 张万喜 孙家珍

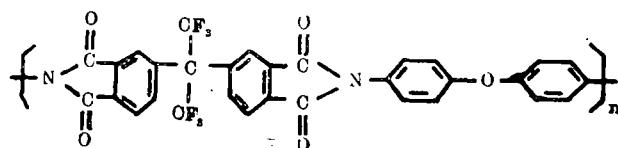
(中国科学院长春应用化学研究所)

提要 含氟聚酰亚胺(FPI)是一种耐高温、耐水解的新型聚酰亚胺。到目前为止, 尚未见文献报道它的辐射交联。本文发现它能在高温辐射下交联, 交联后的含氟聚酰亚胺的玻璃化转变温度以及高温力学性能有明显提高。本文还首次用 XPS 方法做了它的交联度表征。用 XPS 方法求得 FPI 的凝胶化剂量为 50 Mrad。

关键词 辐射交联; 含氟聚酰亚胺; X-光电子能谱(XPS)。

引言

含氟聚酰亚胺(简称 FPI)是一种耐高温、耐水解的新型聚酰亚胺, 它具有如下的结构式:



到目前为止, 尚未见到有文献报道关于它的辐射交联及其交联度的 XPS 表征。本文研究了 FPI 的辐射交联机理和交联后性能的变化, 初步尝试了用 XPS 方法以表征 FPI 的交联度。

实验

- (1) 用 $(60000 \times 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq})$ 即 60000 Ci ^{60}Co 源进行辐照。
- (2) 力学性能是在 DL-1000 B 型电子拉力试验机上测定的; 动态力学性能是在我所自制的 SJH-751 型扭摆分析仪上测定的。
- (3) 用岛津 ESCA-650 B 型 X-射线光电子能谱仪, 配有 PAC-660 计算机和曲线解析器, 做样品的 XPS 测试。
- (4) 凝胶含量的测定: 准确称量 0.2 g 切碎的样品, 用二甲基乙酰胺热抽提 24 小时, 再用丙酮洗涤, 烘干, 恒重称量。

结果和讨论

1. 辐射交联反应条件及交联规律

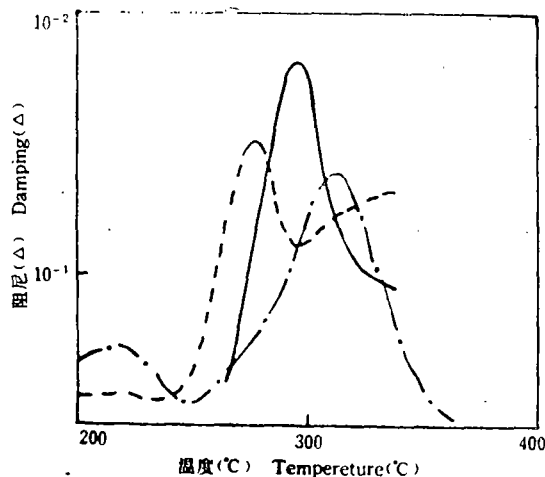
我们曾比较系统地研究了含氟脂肪族聚合物如 F-46, F-30 等的辐射交联反应^[1], 发现其辐照温度高于聚合物的玻璃化温度时, 交联才能进行。本实验结果也表明当辐照温度低于 FPI 的玻璃化温度时, 辐照剂量虽高达 300 Mrad, 无凝胶生成, 这现象与文献[1]的辐射交联规律相似,

亦说明 FPI 分子链刚性较强, 分子链的活动能力较小, 很难发生交联反应。实验求得的 FPI 的凝胶化剂量 R_g 为 57 Mrad^[3], 这个数值约比一般含氟聚合物的 R_g 高 30~40 倍, 氟-46 的 R_g 为 2 Mrad, F-30 的 R_g 是 1.6 Mrad。凝胶化剂量偏高的原因可能是由于苯环的保护作用, 使 FPI 在射线作用下较难产生自由基, 同时由于 FPI 的分子链比较僵硬, 即使在高温下, 其活动能力亦较小, 因而通过自由基相互碰撞或转移而进行的交联反应几率减少。

2. FPI 的动态力学性能

我们用扭摆分析仪研究了 FPI 辐射交联前后的动态力学性能, 结果见图 1。

图 1 中较大的阻尼峰表征高分子化合物的玻璃化转变, 明显地看到随辐照剂量的增加, 交联度增加, 玻璃化温度亦有明显的升高, 经辐照 60 Mrad 和 180 Mrad 后, 玻璃化温度由未辐照时的 280℃, 分别升高到 295℃和 310℃, 辐射交联在分子链之间形成新的联结链, 这些阻碍了分子链的运动, 使高分子的玻璃化温度提高, 玻璃化温度的升高可以表征交联密度的增加。



— 未辐照 (Conventional Sample)
- - - 60 Mrad; - · - · - 180 Mrad

图 1 含氟聚酰亚胺辐照前后的动态力学性能
Fig. 1 Dynamic mechanical property of FPI.

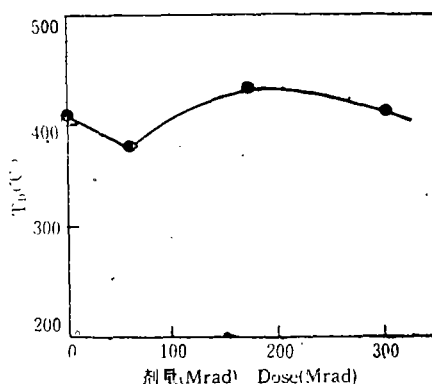


图 2 含氟聚酰亚胺的开始分解温度(T_D)和剂量的关系

Fig. 2 The relationship of the decomposition temperature(T_D) and radiation dose for FPI.

表 1 FPI 的力学性能

Table 1 The mechanical property of FPI

辐照剂量 Mrad D(Mrad)	抗 张 强 度(Tensile Strength)(kg/cm ²)	
	室温测定(Room temp)	200℃ 测 定
0	860	167
60	1070	113
180	605	242
300	708	500

3. FPI 的力学性能

测定了辐照前后 FPI 的室温和高温力学性能, 结果见表 1。从表 1 可以看到, 高剂量辐照的 FPI 的室温抗张强度, 比未辐照的低, 这可能是由于辐照破坏了晶态结构而引起的。而 200℃

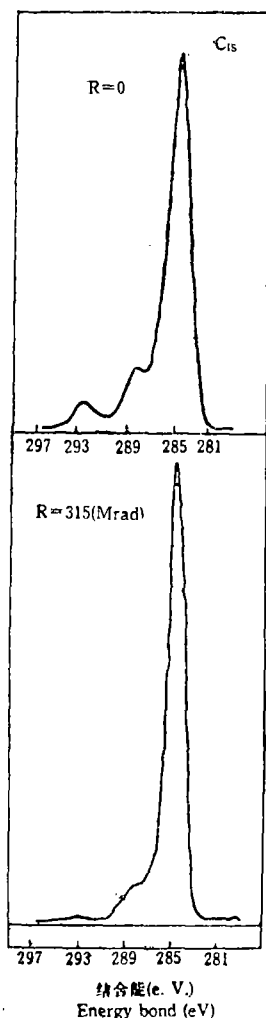


图3 含氟聚酰亚胺的 C_{1s} 谱
Fig. 3 The ESCA spectrum of FPI

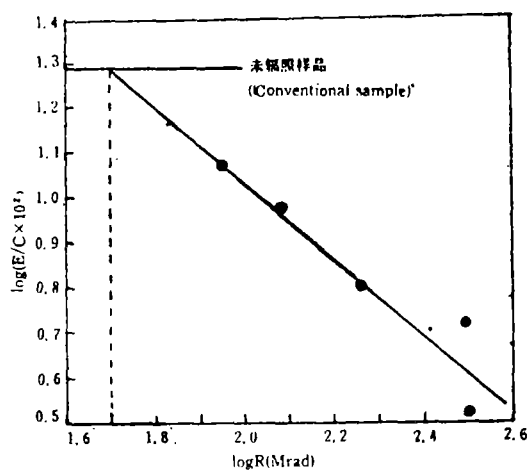


图4 含氟聚酰亚胺的 $\log F/C$ 与 $\lg R$ 的关系曲线
Fig. 4 The relationship of $\log F/C$ and $\log R$ for FPI.

测定的抗张强度随辐照剂量增加有明显提高,说明网状结构高分子高温力学性能优于一般线性高分子。

4. FPI 的热学性能

用热重分析法研究了 FPI 辐射交联前后的热学性能。分析结果表明辐射交联对 FPI 的起始分解温度 T_D 有影响(见图2),这说明由于 FPI 中存在 CF_3 基团对辐照比较敏感。

5. 交联度 XPS 的表征

图3示出作为交联和未辐照的 FPI 的 C_{1s} 光电子峰结构。由图可见交联 FPI 的 C_{1s} 区窄扫描谱中,在 293.0 eV 处归属于 CF_3 基团^[2]的光电子峰强度

比未辐射样品的要低得多,这表明交联是通过脱氟原子进行的,其 F/C (氟原子与碳原子比)必然随交联度的增加而下降,从而与其交联度相关。

以交联样品的 $\log F/C$ 对 $\log R$ 作图,得直线,作一条以未辐照样品的 $\log F/C$ 值为截距,平行于 $\log R$ 坐标的直线,可以认为这两条直线相交处所对应的剂量是凝胶化剂量 R_g (图4)。 $R_g = 50$ Mrad 接近于用凝胶含量法^[3]求得的 57 Mrad,这确证本文用 XPS 方法表征不同辐照剂量下的 FPI 的交联度合理性。

参 考 文 献

- [1] Y. X. Luo, F. C. Pang and J. X. Sun, Radiat. Phys. Chem., 18, 445(1981).
- [2] D. T. Clark and W. J. Feast, J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem., C12 (2), 191(1975).
- [3] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).

(1986年2月12日收到)

RADIATION INDUCED CROSSLINKING OF FLUOROPOLYIMIDE AND ITS CHARACTERIZATION OF CROSSLINKING DENSITY WITH XPS

Zhang Wanxi Zhang Yuefang Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT Fluoropolyimide (FPI) is a new type of polyimide with good resistance to high temperature and hydrolysis. However, until now, no research work on the radiation induced crosslinking of FPI has been done. We have found that it crosslinks only at high temperature and the mechanical properties at high temperature and glass transition temperature(T_g) of radiation crosslinked FPI are improved remarkably. In this paper, the characterization of crosslinking density of FPI has first been studied with XPS. The gelation dose of FPI obtained by XPS method is 50 Mrad.

KEY WORDS Radiation crosslinking; Fluoropolyimide; X-ray photoelectron spectroscopy(XPS).