

聚四氟乙烯的辐射效应与 结晶性质之间的相互影响

梁恕湘 周式毅

(化工部成都有机硅研究中心*, 成都)

摘要 用电子显微镜(TEM、SEM), 偏光显微镜, 电子衍射(E.D)和示差扫描量热(DSC)等方法研究了 ^{60}Co γ 辐射聚四氟乙烯(PTFE)的结晶行为。结果表明, PTFE晶体的形态随辐照剂量增大呈有规律的变化。经辐照过的PTFE晶体可以产生表面晶体、针晶十球晶、棒晶、单晶、球粒结构五类结晶形态。它们的结晶过程不仅与辐照条件有关, 而且与PTFE晶体的完整性有关。这些结果与DSC测得的结晶性质之间存在对应关系。电镜图象表明, 辐照过的晶体存在有序微区, 它在结晶时起晶核作用。同一晶体辐照的不均一性, 道明一个完整的晶格有抗 γ 射线的能力。

关键词 聚四氟乙烯, 辐照效应, 结晶性质

聚四氟乙烯(以下简称 F_4)是一种性能优异的工程塑料, 但不耐射线辐照, 其应用范围常受到限制。自二十世纪50年代以来人们已经大量地研究了 F_4 辐射裂解产物及性能方面的影响^[1-3]。近年来, 用真空加热方法获得具有一定交联度的 F_4 ^[4]。我们在研究 F_4 接枝共聚物的结晶形态时发现, F_4 本体结构的形态并不是均一的, 其结晶的多样化与辐射条件有关^[5]。为了了解辐照效应与结晶性质之间的联系及其变化本质, 我们认为开展这方面的研究不仅对高分子的结晶行为有进一步了解, 而且对扩大 F_4 的应用范围及开发新材料均有实际意义。

本工作用电子显微镜(TEM、SEM), 电子衍射等方法, 对某些 F_4 样品的结晶形态进行了研究, 分析了辐照效应与结晶性质之间的关系, 提出了一些初步看法。

实 验 部 分

1. 样品

本文研究的试样见表1。

本试验采用晨光化工厂生产的不定向 F_4 , 厚度为0.1—2 mm试样。用 ^{60}Co γ 辐照, 剂量为 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 。

2. 测试样品的制备

(1) TEM样品制备 将样品切成 1 mm^2 小块, 在医用胶囊中用甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯(3:2)混合于 60°C 包埋聚合, 经修刻后, 用LKB超薄切片机制成厚 $400\text{—}800 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的薄片, 用DXA₄-10型透射电子显微镜观察。

(2) SEM样品制备 将样品自然断裂, 取其新鲜断面, 旋转蒸金在日立H-500型电镜上作扫描电镜观察。

* 即化工部晨光化工研究院。

Tab 1. Change texture of γ irradiated PTFE in air

序 号	辐照剂量(Gy)	分子量($\bar{M}$)	晶格变形率(ϵ)
0	0	2.3×10^6	
1	5×10^3	4×10^4	13×10^{-3}
2	9×10^3	4.6×10^4	2×10^{-4}
3	8×10^4	4.2×10^4	1×10^{-3}
4	1.7×10^5	2×10^4	9×10^{-3}
5	3.5×10^5	1.5×10^4	124×10^{-3}
6	5×10^6	1.1×10^4	13×10^{-3}

(3) 广角X射线衍射(WAXS)及结晶度的测定。用日本理学电子3015型X射线衍射仪,按下式计算结晶度^[8](X_c)

$$X_c = \frac{100 \cdot I_c}{I_c + KI_s} \%$$

采用WAXS对试样作赤道扫描,衍射曲线归一化处理后,由布拉格公式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 微分后求得 $\Delta d/d$, 即晶格形变率(ϵ)。 d 为内应力完全消除时的晶面间距, Δd 为实测晶面间距与 d 的差值。

(4) 测结晶性质 用DSC-2C示差扫描量热仪测定分子量及结晶性质,计算公式^[7]: $\bar{M} \approx 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16}$

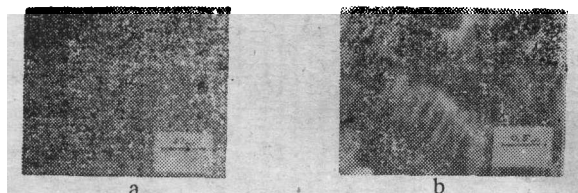


Fig 1. Structure of section of unirradiated PTFE

a. Optical micrographs; b. Transmission electron micrograph of the lamellar structure.

结果和讨论

1. 未辐照的 F_1 形态结构

未辐照的 F_1 显示出聚晶结构特征[图1(a)], 次级结构形成一系列伸展链带状结构。晶片厚度为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$, 带晶表面具有垂直于带长的结构纹路[图1(b)]。这种带晶是由微晶及非晶层交替堆砌而成的。

2. 辐照后 F_1 的结晶形态

辐照后试样的断面结构如图2所示。初始辐照(5 kGy), 在正交偏光显微镜下可见沿试样表面生长的表面晶体[图2(a)]。辐照剂量增大, 具有垂直于试样表面的针状晶体[图2(b)]。其尺寸在 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 。我们认为, 由于辐照时有大量低分子氟碳化合物气体产生^[1], 闭塞气体导致应力诱导结晶所致。随辐射剂量上升, 具有典型的球晶结构[图2(c,d)], 球晶中各向异性小单元有间断的一维相关的排列。图中亦可见, 球晶间有许多杂乱排列的针晶。说明同等剂量辐照的试样中球晶和针晶共存。在较大剂量下(170 kGy)制得试样, 从其断面上还可分离出单根的棒晶[图2(e)]。

为了对上述条件下晶体生长情况作进一步了解, 曾用图2试样进行TEM观察。图2(f-h)为辐照后试样的TEM照片, 与辐照前的图1(b)相比带晶更为密集而明显[图2(f)], 且从大的带晶旁生出一些分叉小带晶, 其厚度为 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ [图2(g)]。带晶上结构纹路宽窄不一, 有的部位达到 $2400 \times 10^{-10} \text{m}$ 左右。图上还可见到纵横交错针晶和球晶[图2(h)]。观察高剂量辐照试样断面看出, 结构纹路消失, 呈现球粒结构, 其形态貌似石蜡油滴[图2(i,j)]。这可能就是

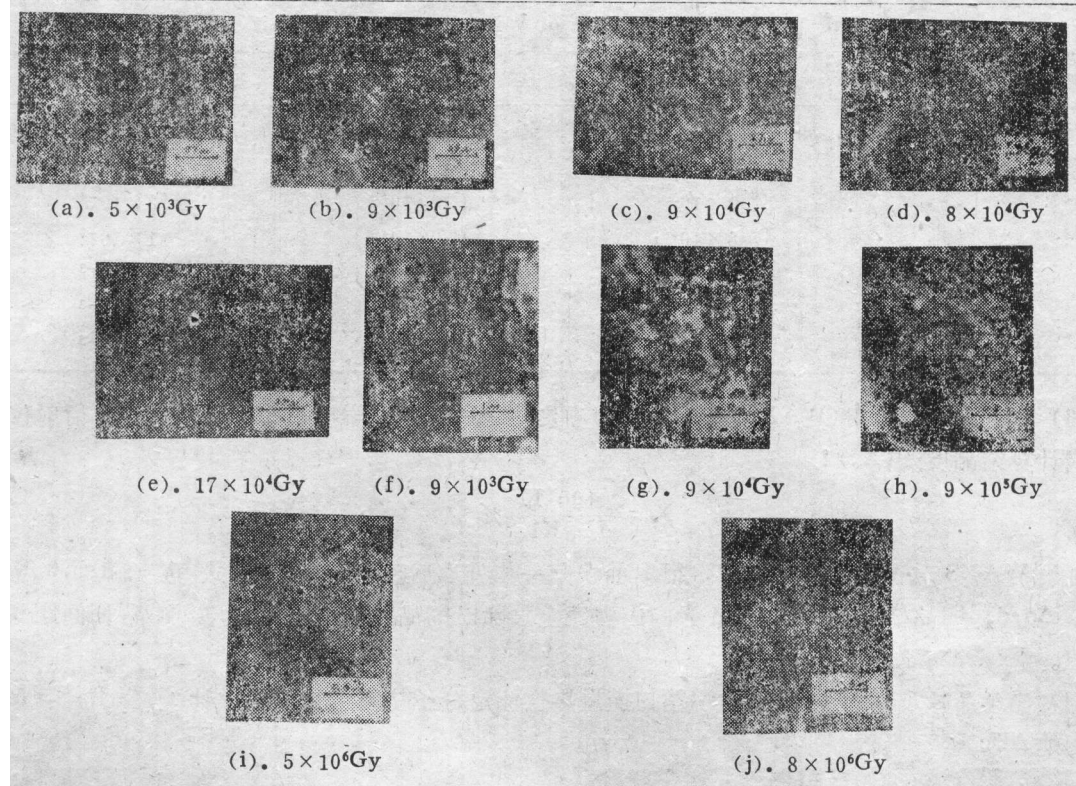


Fig 2. Structure of irradiated PTFE
(a-e). Optical micrographs for the following radiation dose (Gy).
(f-j). TEM micrograph for the following radiation dose (Gy).

Hedving^[8]等指出的 F_4 辐射裂解, 最后生成分子量极低的蜡或油。

3. 较大的 F_4 单晶

通常高聚物单晶是从极稀溶液中培养出来的。我们从 F_4 辐照产物中获得其单晶体实为罕见。

低剂量辐照时先生成表面晶体[图 2(a)], 随着剂量增大, 暴露在表面晶体发展成规则六角外形晶体[图 3(a)], 与稀溶液条件下培养的高聚物单晶十分相似。可在正交偏光显微镜下直接观察到。有的在试样内层中与球晶、针晶共存[图 3(b)]。试样断面摄得 TEM 照片[图 3(c)]显示单晶结构。电子衍射也显示单晶衍射特征, 如图 3(c)所示。更有趣的是, 从试样断面萃取下来的晶体能自动地分离并各自归并在一起, 显然这是热力学上的稳定性所要求的。单晶的形态各不相同, 各有特征, 如图 3(d,e)给出典型的正方形晶体。实验证明, 结晶形态的这种变化, 并不反映构成这些晶体的分子随着剂量的增大在结构上发生有规律的变化, 因为在较宽的剂量 ($5 \text{ kGy}—350 \text{ kGy}$) 范围内进行辐照的试样, 都可以观察到规则的六角形晶体。在较佳的情况下, 甚至在经受了 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 的辐照以后, 在感致的断裂体中, 某些晶体结构纹路安然无恙, 有时还能观察到几何外形规则的晶体, 如 SEM 照片所示[图 3(f,g)]。这说明, 所摄得的晶体都是由受辐照影响的分子堆砌而成的。形态的变化与感致的断裂链分量增加, 未受辐照的分子数减小有关。这将使耐辐照而不感生变化的晶格结构保留下来, 在下一步结晶时起成核作用。关于单晶生长机理尚不清楚。可能与辐射感致断裂体中存在耐辐照的有序微区有关。在降解时, 当某一长度链达到一定饱和度后, 在此条件下某些链协同重排或再结晶作用, 形成新的晶体是可能的。

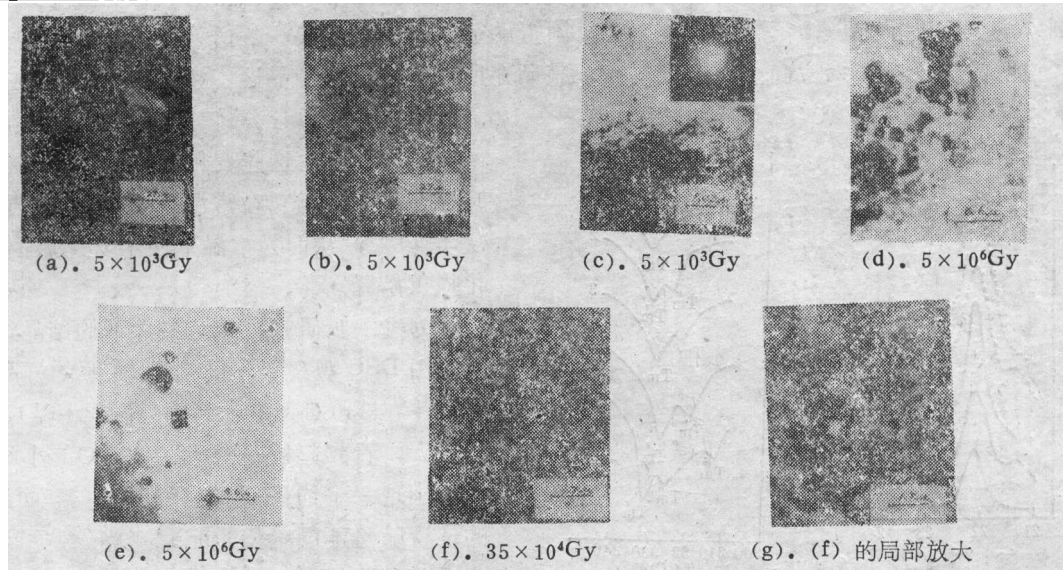


Fig 3. Structure of γ irradiated PTFE

a. Hexagonal crystal viewed under polarizing microscope ($5 \times 10^3 \text{ Gy}$); b. Growth of crystal in section; c,d. TEM micrograph of the hexagonal crystal and their electron diffraction pattern (inset); e. TEM micrograph of the plate-like crystal; f,g. Scanning electron micrograph of irradiated PTFE.

观察大量的微观结构的结果表明, F_4 辐照结晶, 其形态结构大致按如下的变化历程: 表面晶体 $\rightarrow$ 针晶 + 球晶 $\rightarrow$ 棒晶或单晶 $\rightarrow$ 球粒结构。改变辐照条件可以使 F_4 形成某种预定结晶形态。单晶体形成与否取决于原始的晶体抗 γ 射线的能力。

结构上发生这些变化的原因可作如下解释: 分析上述电镜照片可知, 带晶结构纹路增宽和带晶分叉, 表明 γ 辐射降解反应不仅发生在片晶内和片晶间的非晶区, 也发生晶区。在非晶区中集中了大量的链末端基, 易于同断链上的自由基发生歧化反应^[1], 另一方面空气中氧的存在易于形成分子链的过氧自由基, 这些因素均导致分子链长度减小或稍有增长(见表 1 中 $5 \times 10^3 \rightarrow 9 \times 10^3 \text{ Gy}$ 剂量下分子量反而上升), 即产生断链、降解或复合反应。而由辐照产生的局部高温足以引起这些断链的重排或再结晶作用^[9]。而分子链排列较紧密的晶区, 虽然 γ 射线均匀作用于各部位, 但在晶区射线束能量损失较无定形区严重, 加上晶区周围疏松的无定形区不易导热, 引起更高的温升, 这种温升也会导致晶区分子链断裂, 这时 γ 射线在晶区中分子链上产生的自由基就不一定受笼罩效应约束, 而可以与相邻分子链的自由基相结合, 在范德华力作用下进行有序排列, 形成新的晶体。由于大量的自由基运动已经难以为范德华力所束缚, 自由基相互反应, 加上闭塞气体内应力作用, 这就造成晶面间距涨落多次改变, 晶格变化[见表 1]。反映了晶区规整度随辐射剂量而下降的趋势。上述结构变化的结果之一是结晶度增加; 其二是产生新结晶体。这时测得的结晶度由原先的 78% 增到 92%, 足以说明在此条件下确实存在着短链分子的再结晶作用。

4. γ 辐照 F_4 的相态和结晶性质

为了了解上述结晶形态变化是由于断裂体中发生了相变, 还是由于聚合物本身的化学降解, 将上述样品分别作了 X 射线衍射(见图 4)。从衍射角看辐照 F_4 的结晶结构, 在 2θ , 在 22° 附近有明显的衍射峰, 与未辐照的类似。在低剂量下 21.5° 附近出现一个小峰。试验中考虑到空气中氧的作用, 在真空条件下作了平行试验, 其结果也出现类似弥散峰形, 表明其近乎无定形。随辐

照剂量增大,矮小弥散峰消失,原先在 22° 附近的衍射峰变高且尖。各衍射峰高和宽度的显著差别,说明晶体仅在一维方向上有序度增长,表明在所研究的试样中晶区中空间的有序度是很不均匀的。

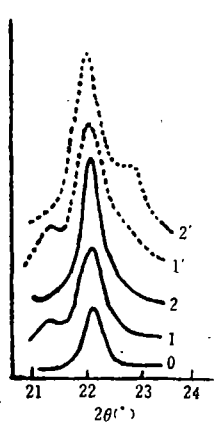


Fig 4. Wide angle X ray diffraction patterns of irradiated PTFE.

0. 纯 F_4 ; 1.5×10^3 Gy;
1. 5×10^3 Gy; 2. 9×10^3 Gy;
2'. 9×10^3 Gy; — in
air, --- in vacuo

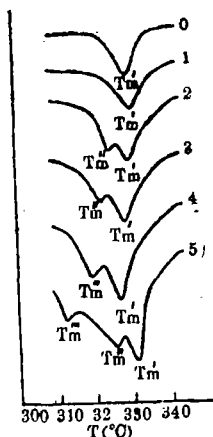


Fig 5. DSC spectrum of different samples of irradiated PTFE.

0. Unirradiated PTFE; 1. 2×10^3 Gy
2. 5×10^3 Gy; 3.
 9×10^4 Gy; 4. 9×10^5
Gy; 5. 8×10^6 Gy

结构上发生这些变化,说明 F_4 在常温辐照时存在相变,与它在常温有 19° 和 30° 两个相变类似^[10],从而为常温下使用 F_4 物理性能变化提供解释。

为进一步研究在给定条件下的结晶过程,同时用 DSC 观察了不同剂量辐照的样品熔融曲线。在 330°C 有一个高的熔融峰(T_m),随剂量增大,看到起始一个 $T_m'' = 323^\circ\text{C}$ 的小峰,以后又出现一个约 $T_m''' = 314^\circ\text{C}$ 的小峰。而最高峰的位置随着不同剂量也略有变化。这可以理解为在起始降解时,熔点近于 $T_1 \approx 330^\circ\text{C}$ 主链开始结晶,随着剂量增大,形成长短序列不同的断裂链(指熔点低于 330°C)形成熔点不同的结晶,则出现两个、三个或更多的熔融小峰。熔点较低不稳定的结晶又再熔融,并逐步被排斥出结晶微区,或处于片晶间,同时形成新的片晶。这与电镜观察的结果相符。由于辐射降解产物中包含各种长度链,而各种长度链的组成决定了某一长度链的丰度。含有短序列长度的

微晶体比含有长序列长度的微晶体能在更低温度下熔融。微晶体大小依赖于可结晶的序列长度的过饱和程度和结晶速率,它取决于 γ 射线破坏主链的结构均匀性,如结构规整性或缺陷等因素。究竟那些长度链能生成何种形态结构均取决于上述因素。根据 Suwa 公式^[7],从结晶热估算了 F_4 经辐照后数均分子量变化(见表 1)。在 5 kGy 剂量下大分子即开始降解,晶体得以发展成针晶或球晶。当剂量超过 80 kGy ,形态及结晶性质的变化,则是高聚物降解所造成的。早有人指出^[2], F_4 经辐照后分子量降低导致生成球晶。显然这种影响对不同分子量、不同规整度的试样是不同的。我们的实验结果表明,当 F_4 的分子量降到发生变化的临界值时,即对应于它的结构形态不发生改变的分子量。本文观察到的球粒结构即是 F_4 分子量降到 1.1×10^4 左右时的典型结构形态[参见图 2(i,j)]。欲要预定结构指定性能,精确控制辐照条件是必要的。

彭佩礼同志协助辐照样品, DSC 和 x 射线分析分别由本院差热组和 X 光组协助; 胡福敏同志为本文提出宝贵意见,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, 原子辐射与聚合物, 李世晋, 张慰盛译, 上海, 科学出版社, 352, 410, 1963.
- [2] M. J. Gail, *Polymer*, 15, 272(1974).
- [3] D. M. Pinkerton, *J. Polym. Sci.*, 10, 473(1972).
- [4] K. G. McLaren, *J. Appl. Phys.*, 16, 185(1965).
- [5] 梁恕湘, 周式毅, 高分子通讯, 5, 367(1985).
- [6] C. Sella, *J. Polym. Sci.*, 57, 529(1963).
- [7] T. Suwa, M. Takekisa, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3253(1973).
- [8] P. Hedvig, *J. Polymer Sci.*, A-1, 7, 1145(1969).
- [9] A. E. Scherer and D. E. Kline, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 341 341(1967).
- [10] C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature*, 174, 459(1954).

(稿件收到日期: 1987年7月19日)

MUTUAL INFLUENCE BETWEEN THE RADIATION EFFECT ON STRUCTURE AND THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Lyan Shusyan and Zhou Shiyi

(Chen Guang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT The structures and crystallization behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) were studied with electronoptical microscope, electron diffraction and differential scanning calorimetry (DSC) techniques respectively. It was shown that the morphology of PTFE depends not only on the radiation intensity, but also on crystalline perfectness of PTFE. The irradiated PTFE had five kinds of typical structure morphology including, to the surface crystals, needle-like + spherulite, rodlike, single crystals and spheric particles. These results were correlated with DSC crystallization curves very well.

From electron pattern it is demonstrated that in these irradiated crystals there exists some ordered regions, which act as nucleus of crystal. This indicated that within some range of dose, the inhomogenous distribution of irradiation of the same crystal, enables a perfect crystal lattice to have higher resistance to γ irradiation.

KEY WORDS Polytetrafluoroethylene. Radiation effect, Crystallization behavior