

取向聚四氟乙烯接枝丙烯酸共聚物的形态结构和性能研究

梁恕湘 周式毅

(化工部成都有机硅研究中心, 化工部晨光化工研究院, 成都 610041)

摘要 用光学显微镜、电子显微镜、X射线衍射等方法对不同拉伸度聚四氟乙烯(PTFE), 和对其 γ 辐射接枝丙烯酸(AA)接枝共聚物的结构进行了研究。结果表明, 未接枝取向的PTFE, 在 γ 射线辐照下产生大小不等的空穴, 接枝丙烯酸填充在这些空穴中, 形成粒状分散相微区结构, 接枝量增大形成接枝链束, 而使双折射增加。并对接枝共聚物结构和性能关系进行了讨论。

关键词 聚四氟乙烯, 取向, γ 辐射, 结构, 性能

拉伸取向是高聚物提高强度的重要方法, 但经拉伸后的材料内部会产生缺陷或裂纹, 导致其性能恶化。近年来有利用取向高聚物接枝的措施来解决这个问题, 以开发新的应用。

文献早有报道关于取向聚乙烯接枝物与性能关系的研究^[1,2]。Schlichter等^[3]发现, 取向的高聚物薄膜较未取向的更易受到辐射影响。因此能否利用取向聚四氟乙烯(PTFE)结构特点, 在 γ 辐射下产生结构变化来改善其性能, 是有兴趣的课题。迄今为止, 研究取向PTFE接枝物形态结构与性能关系的文献报道较少。在前文中发现, γ 辐射PTFE接枝反应可生成各种结构形态, 其中有交联网络形态^[4]。为了进一步阐明这种网络结构与接枝的关系, 本文采用取向PTFE γ 辐射接枝丙烯酸, 对其结构和性能进行研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

制备不同拉伸度(10%、25%、50%和100%)PTFE薄膜, 用 ^{60}Co γ 辐照接枝丙烯酸(AA), 制备接枝量14%~227%的试样。

1.2 电子显微镜测试样品制备

将样品按常规方法进行包埋后, 用LKB超薄切片机切成 $800 \times 10^{-10}\text{m}$ 超薄片, 用DXA₄-10型透射电镜观察。

1.3 光学样品制备

上述包埋样品用LKB光学切片机切成 $8\mu\text{m}$ 薄片, 在水面上展开后, 捞起, 室温干燥, 用光学显微镜观察。

1.4 X射线衍射实验条件

日本Rigaku 3015型X射线衍射仪, $\text{CoK}\alpha$ 辐射, Ni滤波片, 管压40 kV, 管流20 mA,

烯酸共聚物的形态结构和性能研究等；取向聚四氟乙烯接枝丙

计数器测量极型标投影图3.45强度分布连接扣试求用计

出试样的取向度 A_u

$$\frac{W_1}{W_2} \times 100\% \quad A_u = \frac{360 - \Sigma}{360}$$

式中 W 为半高宽。

1.5 吸水率测定

同时间后取出接枝膜吸水试样浸在恒温24℃蒸馏水中当不同
吸水饱和时可算出饱和吸水率

$$(w_s - w_d) / w_d \times 100\% \quad \text{吸水率} = [(w_s -$$

w_d 为试样吸水后重量； w_d 为吸水前重量。

1.6 双折射率测定

物的体积分数接枝试群的双折射率 $(n_{||} - n_{\perp})$ 与接枝

$$nn_{op} \quad n_{||}^2 - n_{\perp}^2 = 2 \Delta$$

$$n_{cp} = V_g n_g + V_i n_i$$

数；式中 V_g 和 V_i 分别为接枝物聚物膜的体积分

Δn 为光程差，用贝瑞克补偿器测出。

1.7 接枝层厚度测定^[4]

薄片，在将范德瓦耳斯用光学切片剖切成 $8 \mu m$ 厚断面薄

$$g = d - m$$

（式中 g 为接枝层厚度， d 为接枝共聚物总厚度

的空穴。接枝量不大时,接枝聚丙烯酸(PAA)链填充在这些空穴处,形成微相结构,微相粒子截面 $200 \times 10^{-10} \sim 2500 \times 10^{-10} \text{m}$ 。接枝量(75%)增大,某些微区形态在 PTFE 连续相中发生相应变化,由粒状变为束状(图 2 b),部分区域内出现链束平行排列的趋势。由于空间位阻,这些接枝物具有与其结晶堆积相似的链段平行配置。这说明接枝链中具有一定尺寸的取向支链存在,接枝链微区的形态是随接枝物体积分数增加而变化的。拉伸后的 PTFE,由于其内部存在应力而产生空穴或微细裂纹。当它在 γ 辐照下进行接枝反应时,这对降解性的 PTFE 来说,更显得接枝机制的复杂性。这方面的报道尚未见到。形成接枝共聚物两相的 PAA 相支链与 PTFE 主干链是以化学键相连接的^[8]。结构上产生这些变化的原因除了拉伸条件变化之外,主要是在取向的固态体系 PTFE 中,在 γ 辐照下,辐射而断链的大分子失去平衡性^[9],一方面在范德瓦耳斯力的作用下相互反应产生网络结构,另一方面,拉伸后的 PTFE 体系内部存在内应力。这两种力的作用,使相邻分子链邻近位置上断链产生的自由基就不一定产生笼蔽效应,而可以与相邻分子链的自由基结合,从而形成串状交联网络(图 2 a)。

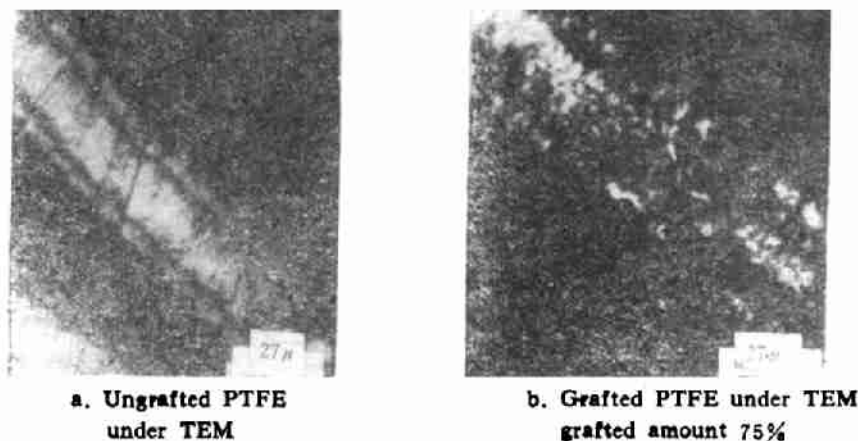


Fig 2. Photomicrograph of grafted copolymer viewed under TEM

为了对上述问题进一步探讨,曾对不同取向度(拉伸度 50%, 100%)接枝共聚物与不同接枝率关系进行了研究,图 3 为取向度与接枝率关系。由图可见,曲线 a(拉伸度 50%)位于曲线 b(拉伸度 100%)之下,这是因为曲线 a 的接枝共聚物中含有少量空穴被接枝物填满,另一方面,当接枝量甚高时应使聚合物取向度降低甚多。但随拉伸比增大,空穴增多,接枝量亦大,即填补空穴的接枝物量越大。这在后来的试验中也发现拉伸的 PTFE 比不拉伸的 PTFE 接枝量有所提高。这与 Schlichter^[3] 等所得结果相似。

2.2 接枝层与接枝量关系

拉伸 PTFE 薄膜接枝共聚物接枝层厚度与接枝量的关系如图 4 所示。拉伸度不高(10%)时,由于材料内部空穴较少,接枝物易在薄膜表面生长,形成表面接枝(见图 2 a)。随着接枝量增大,接枝层亦大(见图 2 b),这时接枝层厚度变化与接枝率关系有近似直线关系。当接枝量达到某一极大值后,接枝层厚度随接枝量下降,降至一极限值后就缓慢上升。这是由于接枝量不大时,高拉伸与低拉伸均为表面接枝,故接枝层差别不明显。进行表面接枝时,事实上也开始进行整体接枝,即接枝物已向空穴内生长。当高拉伸比(100%)时,整体接枝更为明显。说明在相同接枝条件下,通过选择接枝基膜拉伸比的办法,可以大幅度地改变接枝物的形态结构和结构尺寸。可以

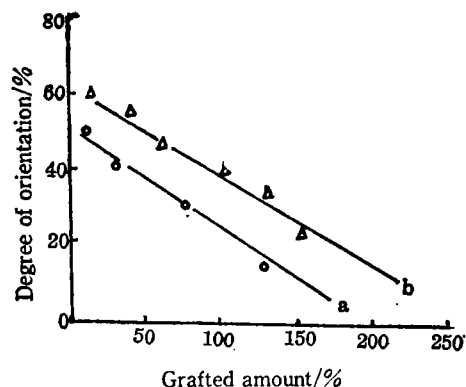


Fig 3. Relationship between degree of orientation and grafted amount of grafted copolymers draw ratio: (a) 50% (b) 100%

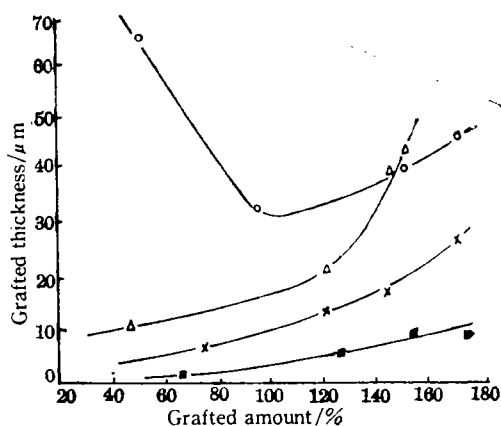


Fig 4. Relationship between grafted layer and grafted amount of grafted copolymers draw ratio: (o) 10% (Δ) 25% (x) 50% (■) 100%

设想, 若利用类似于纸的多孔性的特性, 也许可制作具有生理活性的功能材料。

2.3 光学性能与接枝量关系

如上所述, 拉伸 PTFE 接枝试样中基本结构是由接枝物填充的网络结构, 但未能清楚地说明由网络结构变为多相结构时, 相结构间到底发生了什么变化? 为了进一步跟踪接枝物微相在定向基膜中的接枝行为, 采用贝氏补偿器和已知方法求得不同拉伸比接枝试样的双折射($n_{\parallel} - n_{\perp}$)。接枝共聚物的双折射与接枝量关系如表 1 所示。由表可见, 接枝共聚物的光学性能随接枝量增加而波动, 表面接枝量不大($<122\%$)时接枝物填充在基膜空穴中, 这时随接枝物中聚丙烯酸(PAA)体积分数增加而使双折射增加。当接枝量更大($>122\%$)时则由于破坏了 PTFE 的聚集态结构并发生解取向, 故双折射又下降。随后继续增加接枝量, 但由于两种效应的迭加(解取向效应和聚丙烯酸体积比增加效应)使双折射有所回升。另一方面接枝物开始以微区填充微孔形式接枝, 接枝量增大, 这些微区形成接枝链束, 并沿微孔排列方向分布, 这对双折射提高有一定贡献。与显微镜观察结果相符。

Tab 1. Relationship between birefringence and grafted amount

Grafted amount/%	Birefringence/ Δn
0	0.205
99	0.595
120	1.146
122	5.977
145	0.268
148	1.470

2.4 接枝共聚物吸水性能

测定了不同拉伸比接枝试样与饱和吸水率的关系, 图 5 结果表明, 接枝率愈大, 共聚物对水

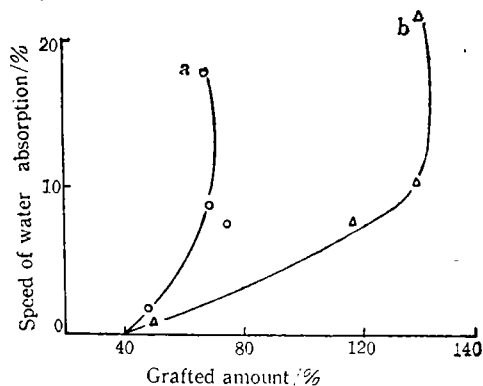


Fig 5. Relationship between speed of water absorpton and grafted amount of grafted copolymers draw ratio: (a) 10% (b) 50%

的吸收作用越大,即渗水性能越好。基膜 PTFE 拉伸比不同(10%和 50%),接枝共聚物其相对应的饱和吸收率则随接枝量而异。相同的饱和吸水量情况下,基膜拉伸比大(50%)比拉伸比小(10%)所需接枝量亦大。这说明接枝共聚物在吸水时与接枝量关系有如含有 PAA 吸水填料的柔软高聚物,随其含量增加吸水量增加。必须指出的是,拉伸的 PTFE 膜即使是表面接枝,其吸水量也比基膜好得多,这是由于接枝链束有如无数个通水孔道。这些实验结果与接枝共聚物形态结构很好符合。因此可藉定向接枝共聚物形态结构多样化,通过选择拉伸条件和调节工艺条件的办法获得各种结构的 PTFE 接枝膜。有可能通过研究取向 PTFE 接枝共聚物结构变化规律来开发 PTFE 渗水性能新用途。

致谢:本工作得到彭佩礼和李德芬同志的支持和协助,特表谢忱。

参 考 文 献

- 1 Купиленко А П, кпуль В и Высокомл,соед., 1976, 12: 2712
- 2 Купиленко Л. П. и ДР., Вблсокомл,соед., 1980, 22(6): 1388
- 3 Schlichter E R. J. Phys. Chem., 1958, 62: 334
- 4 梁恕湘,周式毅. 高分子通讯, 1985, 5, 367.
- 5 Кроит Т Р, Наука О Коллougах. Т. 1, изд. иН. ЛмТ., 1955: 61
- 6 唐荣保,陈鹤鸣,梁恕湘,辐射研究与辐射工艺学报,1985, 3(1): 1
- 7 梁恕湘,周式毅,高分子学报, 1988, 6, 457
- 8 特许公报. 昭 47-39939
- 9 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymer, 1960, 40

EFFECT OF THE GRAFTING OF ACRYLIC ACID ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORIENTED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Liang Shuxiang Zhou Shiyi

(Chengdu Silicone Research Center; Chenguang Institute of
Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Chengdu 610041)

ABSTRACT Structures and properties of the gamma-radiation induced graft copolymerization of acrylic acid (AA) to oriented polytetrafluoroethylene (PTFE) were investigated with electron-optical microscope and X-ray diffraction. When AA is grafted onto oriented PTFE the birefringence (Δn) is found to be greater than that of the initial oriented specimen. It has been suggested that the grafting takes place in the submicro voids formed during the cold drawing of the PTFE. For a grafted AA content exceeding 75% violation of the chain orientation in the PTFE takes place owing to filling in all the submicro voids with the grafted polymer, affecting the dependence of Δn on the amount of the grafted AA. The structures and properties of absorbent water of the grafted copolymer was also discussed.

KEYWORDS Polytetrafluoroethylene, Orientation, Gamma-radiation, Structure, Property