

电子束辐射交联聚四氟乙烯的结构研究

唐忠锋, 王谋华, 吴国忠

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要:在温度为 $(335 \pm 5)^\circ\text{C}$ 氮气气氛条件下,利用电子束辐照制备交联的聚四氟乙烯(XPTFE)。通过红外光谱(FT-IR)、激光拉曼光谱(LRS)、X射线衍射仪(XRD)及差示扫描量热法(DSC)研究XPTFE的结构变化。结果表明:与PTFE相比,XPTFE的透明度增加。随吸收剂量的增加,XPTFE的熔点、结晶焓及结晶度降低,无定型区所占的比例增加。XPTFE形成交联的网状结构。

关键词:聚四氟乙烯;辐射交联;结晶度;结构变化

聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的耐高低温性和化学稳定性,极佳电绝缘性、非粘附性、耐候性、不燃性和良好的润滑性,但其耐磨性及耐辐射能差。与PTFE相比,交联聚四氟乙烯(XPTFE)透明度提高,屈服强度和弹性模量大,耐磨性和耐辐射性能明显提高^[1-5]。这为其在外太空、核反应堆、宇宙空间等强射线场中的应用提供了有效的途径。

与PTFE相比,交联后PTFE的结构发生变化。研究者^[6-10]通过红外光谱(FT-IR)、C核磁共振波谱技术(¹³C-NMR)等方法研究了XPTFE的化学结构变化,发现有明显的Y型和Y'型交联结构形成。此外,在交联点外还有各种类型的双键结构存在。Katoh等^[11]利用¹⁹F核磁共振谱对XPTFE的结构研究,证明了PTFE高温辐照后确实发生交联。通过数据推导得出XPTFE主要是T型交联。

XPTFE制备条件相对苛刻,交联后其结构发生了显著的变化。本课题利用自行设计的实验装置,通过电子束(EB)辐照制备XPTFE。采用FT-IR、激光拉曼光谱(LRS)、X射线衍射仪(XRD)等手段研究了XPTFE结构变化规律,进而为XPTFE在宇航领域,通信器材、精密仪器、食品机械、化学设备、建设机械以及土木建设等诸多方面提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

PTFE片:厚度为1.0 mm,日本大金公司;辐射源:GJ-2型电子加速器(能量为1.7 MeV,束流为1 mA),上海上缆辐照技术开发有限公司;傅立叶变换红外光谱仪(FTIR):Nicolet Avatar 370;激光拉曼光谱(LRS):JY HR800,法国JY公司;X射线衍射仪(XRD):D/max-2500 PC型,日本RIGAKU公司;差示扫描量热仪(DSC):TA822e,梅特勒公司。

1.2 辐照交联工艺

将PTFE放入箱体内,在N₂气氛,温度为 $(335 \pm 5)^\circ\text{C}$ 条件下,利用EB对PTFE辐照制备XPTFE,其中吸收剂量分别为150,500,1 000,3 000 kGy。

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR 测试

采用衰减全反射红外光谱来研究XPTFE的化学结构,波数范围为 $600 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。

作者简介:唐忠锋(1976—),男,吉林人,博士,研究方向为高分子材料合成与改性

基金项目:国家自然科学基金(10775173)、上海市优秀学科带头人计划(07XD14037)

1.3.2 LRS 表征

LRS 测试使用的 Ar^+ 激光激发波长为 514.5 nm, 激光功率为 20 mW。光谱扫描范围 200 ~1 500 nm。

1.3.3 XRD 测试

采用 X 射线多晶衍射仪分析样品结构。测试参数如下: $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 辐射、管压 40 kV、管流 60 mA、扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。采用 Cu 靶, Ni 滤波片, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 等条件下对试样进行测试。

1.3.4 DSC 测试

在 N_2 为保护气体, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 进行等速率升温扫描。

2 结果与讨论

2.1 交联前后 PTFE 的外观变化

图 1 为利用相机拍摄的 PTFE 和 XPTFE 的外观照片。从图 1 可以看出, PTFE 片呈乳白色, 不透明, 而 XPTFE 的透明度增加。随吸收剂量的增加, XPTFE 的透明度增加, 试样由半透明逐渐变得透明。这主要是由于 PTFE 为结晶型聚合物, 晶区中分子链排列规整, 且结晶密度大于非晶区密度。当光线通过 PTFE 时, 在晶区界面上发生折射和反射, 不能直接通过, 因而呈乳白色, 不透明。而对 XPTFE 而言, 当 PTFE 高温时其处于熔融状态, 在射线的作用下, 分子链彼此交联形成 XPTFE, 破坏了原来的规整结构。随吸收剂量的增加, 在 XPTFE 中形成交联点的数目增加, 破坏程度加剧。在降温过程中由于 XPTFE 分子链交联导致其结晶区的数量减少。当光线通过 XPTFE 时, 由于其结晶区的密度减小或晶区尺寸减小, 因而光散射量降低, 光透过率提高, 透明度增加。



图 1 未交联 PTFE 和 XPTFE 的照片

2.2 XPTFE 的 FT-IR 测试

利用红外光谱可以研究分子的结构和化学键。PTFE 拥有 24 个典型的光学振动模式^[12-13], 室温下其光活性基团的振动包括 4 个 A_1 , 3 个 A_2 , 8 个 E_1 , 9 个 $A_2 \oplus E_2$ 和 E_1 振动模式是 IR 活性的。图 2 为 PTFE 及 XPTFE3000 的红外光谱。从图 2 中可以看出, PTFE 的红外谱图简单, 这是因为 PTFE 主要是由 $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ 的结构构成。强度大的吸收峰主要是 CF_2 的伸缩振动 (1211 和 1154 cm^{-1}) 和 $\text{C}-\text{C}$ 的振动 (1233 cm^{-1}) 引起的。 650 cm^{-1} 处吸收峰主要是 CF_2 的面外弯曲振动引起的。在 $1785, 1730$ 和 $1717, 1671 \text{ cm}^{-1}$ 处存在微弱的吸收峰对应为 $-\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{C}<$ 等

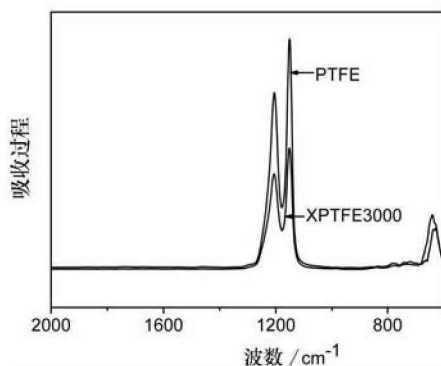


图 2 未交联 PTFE 和 PTFE (XPTFE3000) 的红外吸收谱

双键的振动。985 cm^{-1} 处附近的吸收峰主要是一 CF_2 的振动峰。从图可以看出, 交联后 PTFE 在 1 785, 1 730 和 1 717, 1 671 cm^{-1} 处的微弱的吸收峰说明存在双键结构。但由于其强度太弱, 利用 FT-IR 法很难明显说明 XPTFE 存在交联结构。

2.3 XPTFE 的 LRS 分析

图 3 为 PTFE 及 XPTFE 的拉曼光谱。从图可以看出, 在 291, 383, 729 和 1379 cm^{-1} 四个明显振动为 4 个 A_1 的强振动模式, 其强度大。291, 383, 729 cm^{-1} 处的振动分别代表为 CF_2 的扭曲变形振动、弯曲振动、对称伸缩振动。1 379 cm^{-1} 处为 C-C 的对称伸缩振动。1 215 和 1 295 cm^{-1} 处中等强度的振动不是基频峰的振动, 是 A_1 的振动模式的泛频峰(倍频峰和差频峰)。582 cm^{-1} 处的振动也不是基频峰的振动, 可能是 A_1 振动模式中的面面振动及分子主体结构混合振动^[14-16]。

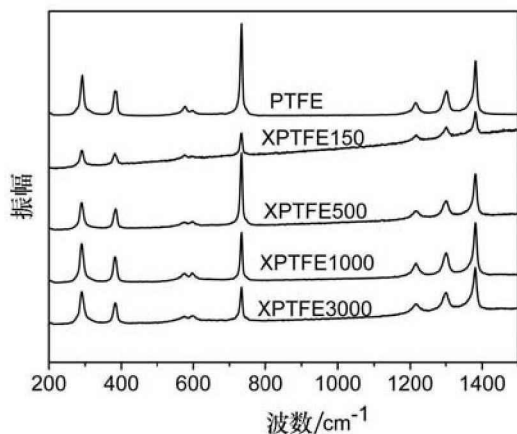


图 3 未交联 PTFE 和 XPTFE 的拉曼光谱

从图 3 可以看出, 与 PTFE 的拉曼光谱相比, 利用电子束辐射交联后的 XPTFE 的拉曼振动峰的位移未见变化。交联后 PTFE 在 729 cm^{-1} 处振动峰的强度随着交联度的增加逐渐降低。在 729 cm^{-1} 处振动峰主要归功于 CF_2 的对称伸缩振动, 其强度变弱, 表明其样品中所含的 CF_2 的比例降低, 这是因为 PTFE 在熔融态被电子束辐照后, 分子链很容易发生运动, 不同的自由基之间很容易发生反应, 形成交联的网状结构。同时形成小分子的氟化物或单体氟气, 因而导致 CF_2 的对称伸缩振动的强度减弱, 且随着吸收剂量的增加, 其强度降低。通常而言, 存在一个振动峰的表明其存在一种振动模式和高程度的结构排布和窄的峰宽。随着峰宽的变窄表明其无序程度增加。

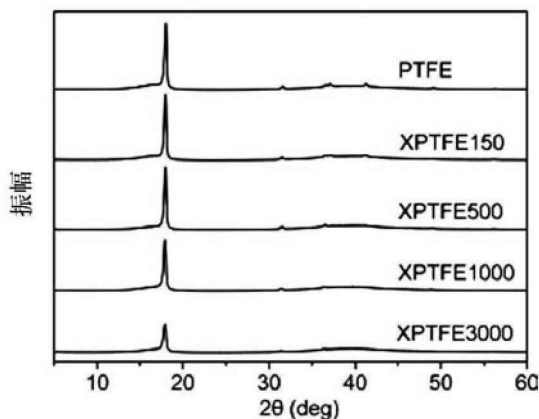


图 4 未交联 PTFE 和 XPTFE 的 XRD 谱

2.4 XPTFE 的 XRD 分析

图 4 为 PTFE 及不同交联度 XPTFE 的 X 射线衍射图谱。根据样品中某结晶相的 X 射线衍射强度与含量成正比原理,由图 4 可见,PTFE 的衍射峰均强而尖锐,结晶性能都较好。其中 2θ 值 18° 为 PTFE 中的结晶部分所显示的结晶峰。从图 4 中可以得出,随着吸收剂量的增加,XPTFE 在 $2\theta=18^\circ$ 处衍射峰强度呈逐渐降低的趋势。这表明 XPTFE 试样中的结晶部分随着交联度的增加逐渐减少,无定形部分所占的比例增加。当 PTFE 在熔融态被电子束辐照后,分子链很容易发生运动,不同的自由基之间很容易发生反应,形成交联的网状结构。当吸收剂量小时,PTFE 分子链的破坏作用小,形成的交联网状结构的比例低,因而导致结晶度增加。随着吸收剂量的增加,PTFE 结晶部分与无定形部分间比例逐渐降低。交联破坏了 PTFE 的结晶区所占的比例,因而结晶度降低,XPTFE 的 X 射线衍射峰的强度降低,试样的结晶度降低。

2.5 熔点及结晶热的变化

图 5 为 PTFE 和 XPTFE 的结晶焓与熔点随剂量的变化曲线。从图 5 可看出,PTFE 的熔点在 327°C ,随剂量的增加,XPTFE 的熔点逐渐下降,XPTFE3000 的熔点下降为 280°C 。与 PTFE 的结晶焓相比,低剂量交联时,XPTFE 结晶焓增加;随剂量的增加,XPTFE 的结晶焓逐渐降低。这主要是 PTFE 在熔融态被电子束辐照后形成交联网络结构,交联阻止了 PTFE 分子形成结晶结构,进而破坏了 PTFE 的结晶度,因而熔点降低。当交联密度小时,两个交联点间的长链分子也可能形成结晶结构,进而导致结晶尺寸减少或者结晶部分对无定形区部分的比例减少。由于微晶的形成导致交联网络结构中的混乱度增加,因而结晶焓增加。随着交联密度增加,结晶部分与无定形部分间比例逐渐降低。交联破坏了 PTFE 的结晶度导致其结晶焓降低。

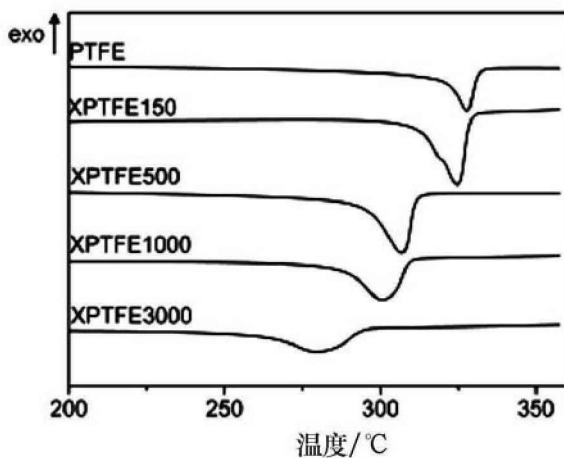


图 5 未交联 PTFE 和 XPTFE 的 DSC 曲线

3 结 论

1) 与 PTFE 相比,XPTFE 的透明度明显增加,交联后 PTFE 存在双键结构,证明其形成交联结构。

2) 与 PTFE 相比,随剂量的增加,XPTFE 中的结晶成分比例降低,无定形区部分比例增加,结晶度降低。

3) 与 PTFE 的熔点相比,XPTFE 的熔点降低,且随吸收剂量的增加,XPTFE 的熔点逐渐下降。与 PTFE 的结晶焓相比,低剂量交联时,XPTFE 结晶焓增加。随剂量的增加,XPTFE 的结晶焓逐渐降低。

参考文献:

- [1] J Z Sun, Y F Zhang, X G Zhong, et al. Modification of polytetrafluoroethylene by radiation; I. improvement in high temperature properties and radiation stability. *Radiat. Phys. Chem.*, 1994, 44(6): 655-679.
- [2] A Oshima, Y Tabata, H Kudoh, et al. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995, 45: 269-273.
- [3] A Oshima, S Ikeda, T Seguchi, et al. Improvement of radiation resistance for polytetrafluoroethylene by radiation crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, 49: 279-284.
- [4] A Setogawa, H Nishi, Y Yamamoto, et al. Development of cross-linked PTFE and applied products. *Hitachi Cable Review*, 2002, 21: 83-88.
- [5] Z F Tang, M H Wang, Y N Zhao, et al. Tribological Properties of Radiation Cross-linked Polytetrafluoroethylene Sheets. *Wear*, 2010, 269: 485-490.
- [6] A Oshima, S Ikeda, E Katoh, et al. Chemical structure and physical properties of radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, 62: 39-45.
- [7] U Lappan, U Geissler, K Lunkwitz. Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in vacuum at elevated temperature; an infrared spectroscopic study. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74: 1571-1576.
- [8] U Lappan, U Geissler, K Lunkwitz. Changes in the chemical structure of polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state. *Radiat. Phys. Chem.*, 2000, 59: 317-322.
- [9] B Fuchs, U Scheler. Branching and crosslinking in radiation modified polytetrafluoroethylene a solid-state NMR investigation. *Macromolecules*, 2000, 33: 120-124.
- [10] L N Ignat'eva, V M Buznik. IR spectroscopic examination of polytetrafluoroethylene and its modified forms. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, 79(3): 677-685.
- [11] E Katoh, H Sugisawa, A Oshima, et al. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high resolution solid state ^{19}F high speed MAS NMR. *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, 54(2): 165-171.
- [12] J Dechant, R Danz, W Kimmer, et al. *Ultrarotspektroskopische untersuchungen and polymeren*. Berlin; Akademie, 1972.
- [13] L N Ignat'eva, V M Buznik. IR spectroscopic examination of polytetrafluoroethylene and its modified forms. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, 79(3): 677-685.
- [14] C K Wu, M Nicol. Raman spectra of high pressure phase and phase transition of polytetrafluoroethylene. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 21: 153-157.
- [15] M Sadiq, S Ahmad, M Shafiq, et al. Enhanced crystallinity of PTFE by ion irradiation in a dense plasma focus. *Plasma. Process. Polym.*, 2007, 4: 186-191.

Structural Changes of Radiation-induced Crosslinking of Polytetrafluoroethylene sheets

TANG Zhong-feng, WANG Mou-hua, WU Guo-zhong

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: Crosslinked polytetrafluoroethylene (XPTFE) was prepared by electron beam (EB) irradiation at (335 ± 5) °C in a nitrogen gas atmosphere. The structural changes of XPTFE were analyzed by FT-IR, LRS, XRD and DSC methods. It was shown that XPTFE sheet had a good transparency. The melting point, heat of crystallization and the degree of crystallization of XPTFE decreased with absorbed dose, but the amorphous area increased with absorbed dose increase. It is conclude that network is formed with the XTFE by EB irradiation in a nitrogen gas atmosphere in the molten state just above the melting point.

Key words: polytetrafluoroethylene; radiation crosslinking; crystallization; structural change