

热分析用于研究四氟乙烯与六氟丙烯 共聚物 (FEP) 的热裂解机制

陈镜泓 段友芦

(中国科学院上海有机化学研究所)

四氟乙烯与六氟丙烯共聚物 (FEP) 是一种热塑性的全氟高聚物, 它在现代工业和科学技术上有着广泛而又重要的应用。文献上曾对此共聚物的组成和热裂解过程进行了不少研究^[1-4], 然而所有这些报道都从未涉及此共聚物分子中是否存在聚四氟乙烯链段和它在共聚物中所占的比例; 文献中所提出的机制也未能很好地说明实验结果。

本文采用热重量法 (TG)、导数热重量法 (DTG)、差示扫描量热法 (DSC)、配合等温热裂解和红外光谱分析 (IR), 首次确定了共聚物 (FEP) 中聚四氟乙烯链段的存在和它在共聚物中所占的比例; 提出了共聚物热裂解过程分为两个阶段: 第一阶段是六氟丙烯链节的断裂伴随着四氟乙烯单体的逸出; 第二阶段是聚四氟乙烯链段的解聚。按照这一机制可以完满地解释实验结果。

从共聚物 (FEP) 的 TG 和 DTG 曲线 (图 1、2) 可以看到热裂解过程分为两个阶段, 此结果与文献报道相一致^[4]。在 DTG 实验中, 我们采用当温度升至 500℃ 后, 即第 ① 峰结束, 第 ② 峰开始出现, 就立即停止实验, 快速冷却至室温, 取出残留样品, 累集多次实验所得的固体粉末进行 IR 分析, 结果证明其红外光谱图与聚四氟乙烯的光谱图完全一致 (见图 3)。图中特征吸收峰 980cm^{-1} 消失, 证明残留物中不存在六氟丙烯链节, 这就说明 DTG 曲线中第 ② 峰是共聚物中的聚四氟乙烯链段引起的。在共聚物 (FEP) 中定量地混和纯聚四氟乙烯 (PTFE)

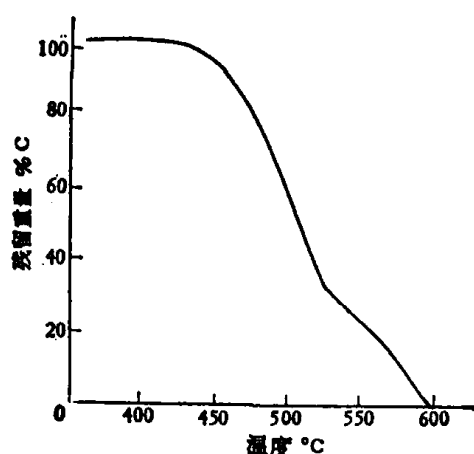


图 1 FEP 共聚物的 TG 曲线
升温速度 5℃/分, 气氛空气

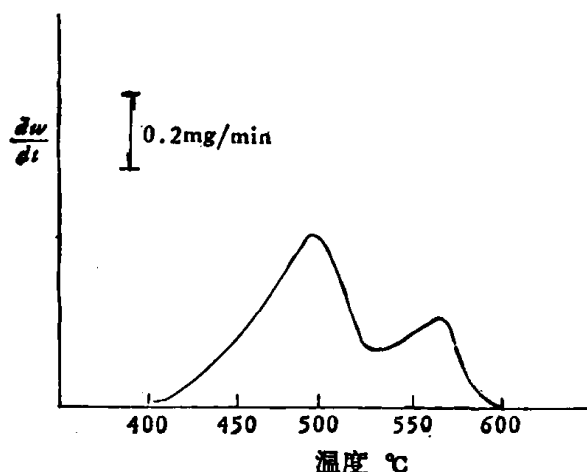


图 2 FEP 共聚物的 DTG 曲线
升温速度 5℃/分, 气氛空气

本文 1979 年 8 月 23 日收到, 1981 年 3 月 4 日收到修改稿。

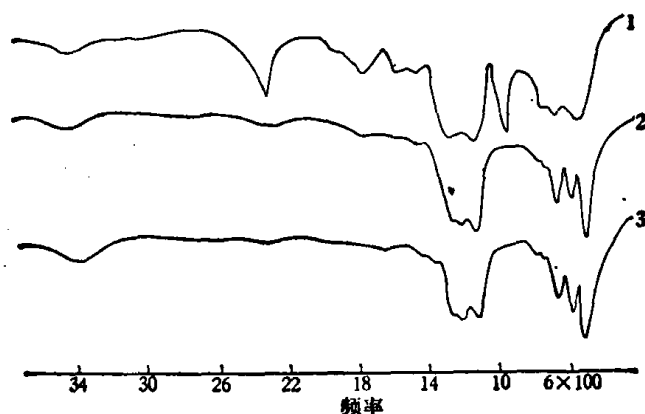


图3 IR 光谱图

(1) FEP 共聚物; (2) 在 DTG 第一峰消失后的裂解残留物; (3) PTFE

进行 DTG 实验,结果发现 DTG 曲线中第②峰按比例增大(图4、5)。

假定 H 值 = $\frac{\text{峰②高度}}{\text{峰①高度}}$, 那么图4的 H 值 = 0.42; 图5的 H 值 = 1.13, 这又证明共聚物 (FEP) 的 DTG 曲线中第②峰是聚四氟乙烯链段裂解引起的, 此结果与 IR 结果一致。

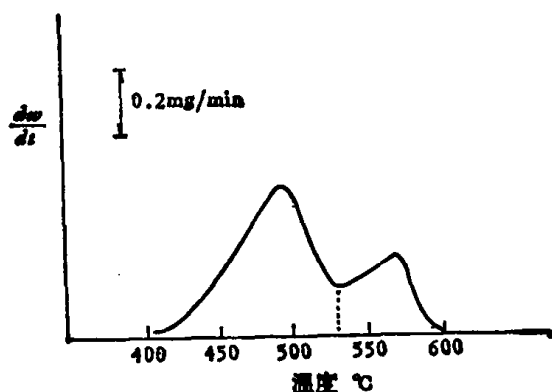


图4 FEP 共聚物的 DTG 曲线
升温速度 5 °C/分。气氛: 空气, 样品量 0.6 毫克

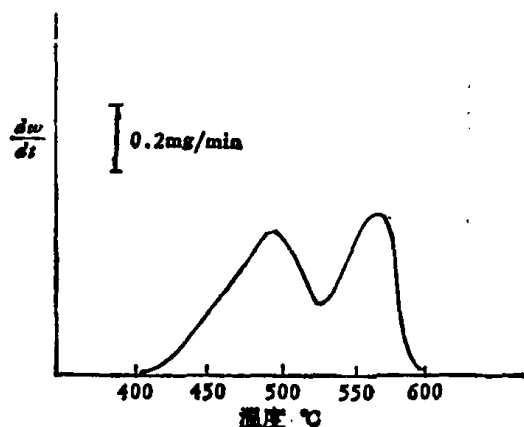


图5 FEP/PTFE = 2/1 的混合物的 DTG曲线
升温速度 5 °C/分。气氛: 空气, 样品量 0.9 毫克

若用 R 值代表第②峰面积的百分比, 即

$$R = \frac{\text{峰②面积}}{\text{峰①面积} + \text{峰②面积}}$$

R 值的大小可以说明聚四氟乙烯链段在共聚物 (FEP) 中所占的比例, 从 17 批不同批号的共聚物 (FEP) 的 R 值中得到第②峰面积约占 20—30%, 由此可估计共聚物中较长的聚四氟乙烯链段所占的比例也在此范围内。

共聚物 (FEP) 在空气中等温 (500°C) 裂解, 残留重量百分比与时间的关系如图 6, 其裂解残留物为白色固体粉末, 红外光谱 (IR) 分析如图 7。

从图 6 可看到裂解开始的 5 分钟内失重约 30%, 共聚物热裂解急剧, 其后裂解较平稳, 这也反映出裂解存在不同阶段。随着裂解的进行, 残留物中 980cm^{-1} 吸收峰逐渐减弱以至消失, 证明共聚物中六氟丙烯链节已全部逸出, 而留下长短不同的聚四氟乙烯链段, 此结果可从 DSC 测定残留物的熔点得到证明(表 1)。

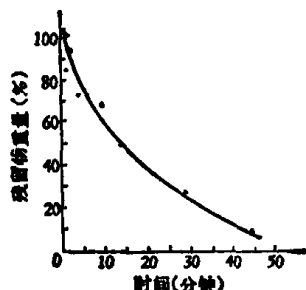


图6 FEP 共聚物 500℃ 等温裂解残留物 (%) 与时间的关系

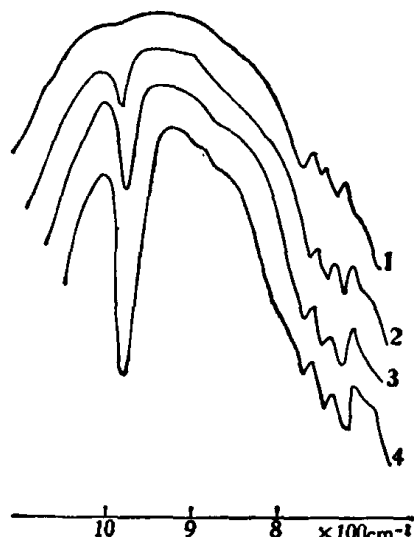


图7 不同裂解程度残留物的 IR 图
1. 残留物 65.0%; 2. 残留物 71.0%;
3. 残留物 77.9%; 4. 残留物 87.4%

表1 裂解残留物的熔点与残留物重量百分比的关系

编 号	残留物重量百分比(%)	熔 点 (T _m)℃
共聚物(未裂解)	100	255
裂-1	87.4	298
裂-2	71.0	315
裂-3	65.0	315
裂-4	47.0	318
裂-5	7.0	320

从表1可看到随着裂解的进行,六氟丙烯单体从共聚物分子中逸出和较短的聚四氟乙烯链段的解聚,残留物的熔点就不断增高,直至接近聚四氟乙烯的熔点 327℃。这也与文献报道的共聚物(FEP)中六氟丙烯含量减少,熔点增高的规律相一致^[1]。

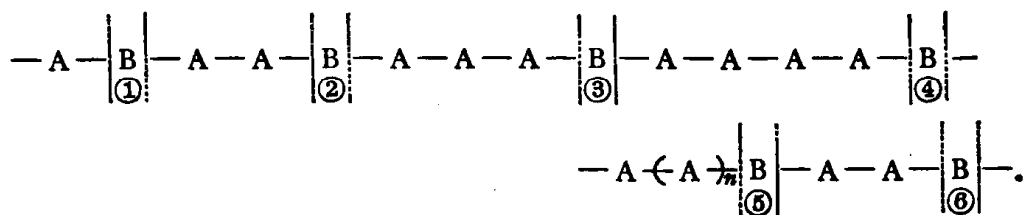
共聚物链结构和热裂解机制的讨论:

设A代表 $\text{-(CF}_2\text{—CF}_2\text{)-}$ 链节。B代表 $\text{-(CF}_2\text{—CF)-}$ 链节。
 CF_3

则共聚物(FEP)的链结构可表示如下:

$$\text{-(A)}_m\text{-(B)}_n\text{, } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

- (1) $m = 1$, 因为六氟丙烯在过氧化物引发聚合中,一般不发生自聚。
- (2) $\frac{1}{n} \rightarrow 1$ 时,为交替共聚物,对于共聚物(FEP)实际上至今未得到。
- (3) $\frac{1}{n} \rightarrow 0$ 时,四氟乙烯均聚物,在共聚过程中可能发生,但机率小。
- (4) $n = 2, 3, \dots$ 时,链结构无规分布,共聚物链结构会出现下列情况:



从上述实验结果可推导出裂解首先发生在六氟丙烯链节 (B) 上, 如上式 ①②③④⑤⑥ 所示, 所以在等温 (500℃) 热裂解的开始阶段有大量的六氟丙烯单体放出, 裂解速度快, 残留物中六氟丙烯单体含量降低, 熔点升高。当失重到达 35% 时, 共聚物中六氟丙烯已全部从分子链上断下来, 同时像 ①—②; ②—③; ③—④; ⑤—⑥ 之间的较短链段也随之解聚放出四氟乙烯单体, 而较长的聚四氟乙烯链段 ④—⑤ 却在迅速冷却下残留下来。当裂解残留物只存下 7.0% 时, 残留物的熔点为 320℃, 接近高分子量的聚四氟乙烯熔点 327℃。这一结果与动态法 DTG 实验一致。在 DTG 曲线中, 第 ① 峰的裂解温度和时间提供了足够的机会, 使一旦断裂成较小链段的聚四氟乙烯继续解聚放出单体, 因而在动态裂解条件下第一阶段伴随六氟丙烯的逸出而放出的四氟乙烯单体量较多, 所以 DTG 曲线中第 ① 峰的比例大, 但在等温给定时间的裂解过程中, 这些较短的链段, 由于迅速被冷却, 空气中的氧参与端基的稳定而残留下来。只有裂解发生在 ④ 和 ⑤ 位置上, ④—⑤ 之间的链段 n 值足够大时, 才有可能留下足够长的聚四氟乙烯链段进入第二阶段的裂解, 从而表现出 DTG 曲线的第 ② 峰。由此可见全氟丙烯在共聚物 (FEP) 的分布是无规的, 裂解可能按模式 (4) 进行。共聚物 (FEP) 中存在长短不一, 分布甚宽的聚四氟乙烯链段。

参 考 文 献

- [1] Bro, M. I., Sandt, B. W., *US P.*, 2(1960), 946, 763.
- [2] Dixon, G. D., Feast, W. J., Knight, G. J., Mobbs, R. H., Musgrave, W. K. R. & Wright, W. W., *European Polymer Journal*, 5(1969), 295.
- [3] Wilson, C. W., *Journal of Polymer Science*, 56(1962), S16.
- [4] Morisaki, S., *Thermochimica Acta*, 25(1978), 2: 171—183.