

老化对 VDF/CTFE 无规共聚物结晶行为的影响^{*}

刘俊玲^{1,2} 王晓川² 孙杰²

(1. 西南科技大学应用化学系, 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 用差示扫描量热仪和凝胶色谱仪研究了 F_{2314} [共聚比为 1:4 的(偏氟乙烯/三氟氯乙烯)共聚物] 在 45 ~ 75℃ 恒温老化过程中的结晶行为。结果表明, F_{2314} 在低于 45℃ 比较稳定, 熔融温度 (T_m) 约为 97℃, 片晶厚度为 71 nm, 不会随时间发生明显的变化; 在较高温度老化过程中, 结晶逐渐完善, 75℃ 老化 60 d、60℃ 老化 90 d 后 F_{2314} 的晶区变化趋于平缓, 其中 75℃ 老化后 T_m 升高至 105℃, 片晶厚度达 86 nm, 结晶度从初始的 6.4% 上升到 9.3%; 老化过程还伴随着分子量的下降, F_{2314} 在 75℃ 老化 15 d 后质均分子量下降了 11%, 促进了老化初期的快速结晶。

关键词 氟树脂 (偏氟乙烯/三氟氯乙烯) 共聚物 老化 结晶

[偏氟乙烯(VDF)/三氟氯乙烯(CTFE)] 无规共聚物具有耐高温、耐溶剂、抗老化等优异特性, 并具有良好的物理力学性能, 成为现代工业尤其是高技术领域中不可缺少和替代的基础材料, 被广泛应用于国防、航空航天等诸多领域。其中共聚比为 1:4 的(VDF/CTFE) 无规共聚物(F_{2314}) 是涂料用树脂, 不仅可用作高耐候性涂料, 而且可用作某些特殊场合的耐强腐蚀性液体的涂层材料^[1]。另外, F_{2314} 作为粘结炸药的结构粘结剂也占有重要地位。

结晶高聚物中通常包括晶区和非晶区两个部分, 高聚物的力学性能, 如拉伸弹性模量、屈服应力、断裂伸长率等与结晶程度密切相关^[2]。因此, 探讨(VDF/CTFE) 共聚物的结晶及其影响因素具有十分重要的意义。美国的 W. E. Cady 等^[3] 曾全面分析了 Kel-F800 [共聚比为 1:3 的(VDF/CTFE) 共聚物] 的特性, 指出结晶度受热历程的影响, 其结晶度依赖于时间及温度。 F_{2314} 与 Kel-F800 结构相似, 但有关 F_{2314} 结晶的研究报道主要侧重于结晶形态及短期结晶变化方面^[4-6], 有关结晶的影响因素及变化机理的探讨不够深入。

笔者采用差示扫描量热(DSC) 法并结合凝胶色谱(GPC) 技术, 研究了老化处理对 F_{2314} 结晶行为的影响, 以期对氟树脂力学性能的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 材料

F_{2314} : 白色粉末, 晨光化工研究院。

1.2 实验仪器及条件

油浴恒温箱: DU 65 型, 上海实验仪器厂;

DSC 仪: Diamond DSC 型, 采用铝标准池, 温度范围 50 ~ 200℃, 升温速率 10℃/min, N_2 流量 20 mL/min, 吸热峰的峰温作为样品的熔融温度(T_m),

美国 PE 公司;

GPC 仪: Waters 515 型泵, Waters 2410 型检测仪, 测试柱温为室温, 标样为聚苯乙烯(PS), 美国 Waters 公司。

1.3 实验过程

将 F_{2314} 样品分别放在不同温度(45、60、75℃) 条件下进行长期的加速热老化, 定期取出进行测试。

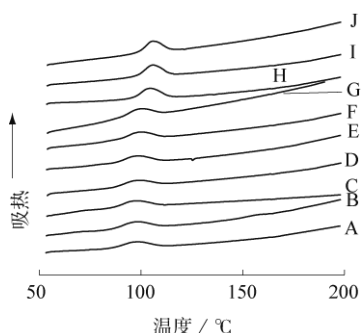
2 结果与讨论

2.1 老化对熔融温度 T_m 的影响

图 1 为 F_{2314} 老化一定时间的样品与未老化样品的熔融 DSC 曲线。图 2 显示 F_{2314} 样品的 T_m 随老化时间的变化情况。从图 1 和图 2 可以看出, 样品在 45、60℃ 等温老化时, DSC 曲线与未老化样品相似, 随老化时间的变化不明显, 熔融峰的熔程较宽, T_m 在 97℃ 左右; 样品在 75℃ 等温老化后, 其熔融峰峰形逐渐变得尖锐, 峰面积增大, 出现了明显的熔融峰, T_m 与原始样品相比有了较大幅度的升高(升幅约为 8℃), 达 105℃, 但随老化时间的延长变化程度不大。结合图 1 和图 2 还可以看到, 在相同的老化时间内, 老化温度越低, T_m 越低, 随着老化温度的升高, T_m 逐渐提高, 而且熔程变窄, 这表明结晶逐渐趋于完善。这是由于老化温度较低, 熔体的粘度较大, 分子链的活动能力差, 链运动困难, 晶体的生长受到限制, 不能在原有结晶的基础上生成新的晶体或者完善原有的晶体, 因此熔点较低, 熔融范围宽; 在较高温度下老化时, 分子链的活动能力增强, 分子链能够较充分地进入晶格的规整排列中, 晶体能充分地生长, 结晶比较完善, 因而熔点高并且熔程窄。

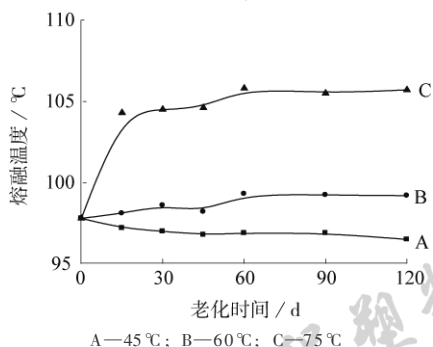
* 中国工程物理研究院基金项目(20050861)

收稿日期: 2007-01-10



A—未老化; B—45℃ 15 d; C—45℃ 60 d; D—45℃ 120 d;
E—60℃ 15 d; F—60℃ 60 d; G—60℃ 120 d; H—75℃ 15 d;
I—75℃ 60 d; J—75℃ 120 d

图1 不同条件下 F_{2314} 的 DSC 曲线



A—45℃; B—60℃; C—75℃

图2 F_{2314} 的熔融温度与老化时间的关系

2.2 老化对结晶度的影响

结晶度是高聚物中晶区部分所占的质量分数或体积分数。DSC 所求高聚物结晶度 X_c 的定义^[7] 为高聚物结晶部分熔融热焓与 100% 结晶的同类试样的熔融热焓之比,即:

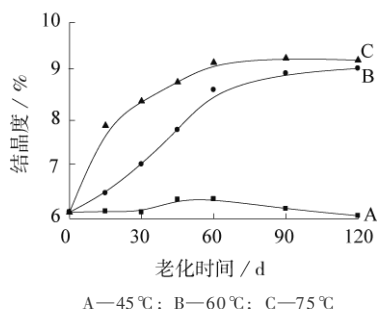
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_m ——待测样品的熔融热焓;

ΔH_m^0 ——结晶度为 100% 时该样品的熔融热焓。

(VDF/CTFE) 共聚物的结晶是以 CTFE 序列的结晶来完成的^[4-5], 因此以聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 的全结晶熔融焓^[8] 43 J/g 作为 ΔH_m^0 用来计算 F_{23} 系列共聚物的结晶度。

图3为 F_{2314} 样品在不同温度下的结晶度与老化时间的变化关系。从图3可以看出, 结晶度随老化时间、老化温度的变化规律与 T_m 的变化相一致。与初始样品相比, 在 45℃ 老化时, 由于温度太低, 分子链运动比较困难, 样品的结晶度几乎没有变化, 维持在 6.4% 附近, 这说明 F_{2314} 在低于 45℃ 时比较稳定, 其结晶不会随老化时间而发生明显的变化; 而 60℃ 和 75℃ 老化的样品在老化初期其结晶度随老



A—45℃; B—60℃; C—75℃

图3 F_{2314} 的结晶度与老化时间的关系

化时间的延长上升很快, 变化幅度在 43% 左右, 在 75℃ 老化 60 d, 60℃ 老化 90 d 后变化幅度降低, 结晶度达 9.3% 后趋于平缓。虽然聚偏氟乙烯 (PVDF) 和 PCTFE 均属于易结晶性高聚物, 但其无规共聚破坏了链结构的规整性, 结晶链段长度受到限制, 导致 F_{2314} 的结晶能力大大下降。

2.3 老化对片晶厚度的影响

高聚物结晶的基本单元是片晶^[9], 结晶样品在热处理时通常会产生片晶厚度的变化。根据高聚物结晶理论^[10], 晶体的 T_m 与片晶厚度 L_p 存在以下关系:

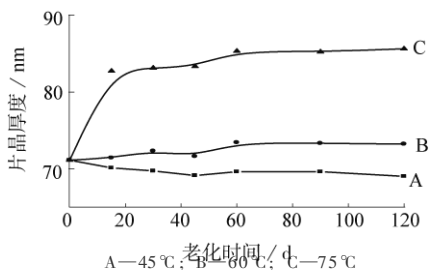
$$L_p = \frac{2 \sigma_e T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T_m)} \quad (2)$$

式中: T_m^0 ——平衡熔点;

σ_e ——端表面自由能;

ΔH_m ——晶体的熔融热焓。

根据 Flory 的经典热力学理论计算 F_{2314} 的 $T_m^0 = 143.8^\circ\text{C}$ 。由于该共聚物的晶体是由 CTFE 链段结晶而成, 因此, $\Delta H_m = 9.11 \times 10^7 \text{ J/m}^3$, $\sigma_e = 35.7 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ ^[9]。根据 F_{2314} 样品在 45、60、75℃ 老化不同时间的 T_m , 由 (2) 式可求得 L_p 。图4示出 F_{2314} 在不同老化温度下的 L_p 随老化时间的变化情况。



A—45℃; B—60℃; C—75℃

图4 F_{2314} 的片晶厚度与老化时间的关系

从图4可以看出, 老化温度较低 (45、60℃) 时, 片晶厚度在 71 nm 附近, 没有较大的变化。而在 75℃ 老化过程中, F_{2314} 的片晶厚度随老化时间的延长而增加, 老化 120 d 后达 86 nm。这是由于 (VDF/

CTFE) 无规共聚物链节结构不规整, 在结晶初期生成的晶体粒子尺寸小、缺陷多, 结晶不完善, 在老化过程中逐步得到完善。从图 4 还可以看到, 温度对 F_{2314} 片晶厚度的影响较大, 在 45 ~75℃ 范围内, 温度越高越有利于结晶, 晶体的完善度越高。这是因为晶体的生长取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度^[11], 对于高分子量的高聚物, 在较高的老化温度下, 链段有足够的能量克服分子链间的相互作用, 链运动使得结晶区域分子链的规整度提高, 逐渐完善。所以在老化过程中晶区能够逐渐达到一定的完善度和相对稳定的片晶厚度。同时, 结晶的熔点随着片晶厚度的增加而增大。

2.4 老化后分子量的变化

表 1 列出 F_{2314} 样品老化 90 d 后分子量的变化情况。

表 1 F_{2314} 老化 90 d 后的分子量变化

样品	M_n	M_w	M_p
初始样品	508 823	1 473 159	308 537
45℃ 老化	465 745	1 410 036	413 204
60℃ 老化	438 176	1 280 080	406 119
75℃ 老化	386 489	1 199 492	381 294

注: M_n —数均分子量; M_w —质均分子量; M_p —峰位分子量。

晶体的生长率依赖于高聚物的分子量, 一般在相同的结晶条件下, 分子量低时结晶速度较大^[8, 10]。由表 1 可以看到, 随着老化温度的升高, 分子量逐渐降低。所以 75℃ 老化样品的结晶速率较快, 晶体完善度高, 与热分析结果相一致。

F_{2314} 在 75℃ 老化不同时间的分子量变化见图 5。从图 5 可以看出, 随老化时间的延长, F_{2314} 的分子量有较大的下降, 而且下降程度与结晶度的上升有一定的对应关系, 结晶度增加速度越快, 分子量下降也越大, 老化 15 d 后质均分子量下降了 11%, 这说明在老化过程中部分不规整的分子链发生断裂重排^[2], 使得优势晶核增长, 晶体逐渐完善。

3 结论

(1) F_{2314} 在低于 45℃ 时是比较稳定的, 老化过程中未出现新的结晶, 片晶厚度基本保持不变。

(2) 在较高温度的老化过程中, 老化初期结晶

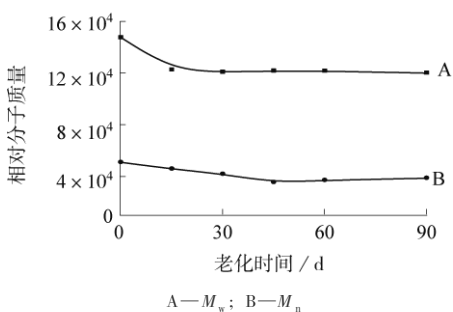


图 5 75℃ 时 F_{2314} 分子量随老化时间的变化曲线

速率较大, 结晶逐渐完善, 随着老化时间的延长, 晶区达到一定的完善度并得到相对稳定的片晶厚度。

(3) 老化过程中由于分子链的热运动, F_{2314} 中不规整的分子链发生降解, 使分子链的规整度增大, 老化初期分子量下降较快, 促使高聚物的结晶能力大大增强。

参考文献

[1] 任伟成, 从有机氟材料发展中看技术创新[J]. 有机氟工业, 2004, 47(1): 47-50.

[2] 夏笃祯, 张肇熙. 高聚物结构分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.

[3] Cady W E, Caley L E. Properties of Kel-F800 polymer[R]. California Univ, Livermore (USA): Lawrence Livermore Lab, UCRL-52301, 1977: 37-48.

[4] 程克梅, 舒远杰, 周建华, 等. F_{2314} 的结晶度及结晶度的增长[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 232-234.

[5] 付海涛, 陈玮, 于瀛, 等. 偏氟乙烯/三氟氯乙烯无规共聚物的结晶[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1958-1961.

[6] 付海涛, 于瀛, 聂福德, 等. 偏氟乙烯/三氟氯乙烯共聚物晶体结构[J]. 含能材料, 2005, 12(增刊): 588-591.

[7] 刘振海, 富山立子. 分析化学手册第八分册热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[8] Hoffman D M, Matthews F M, Pruneda C O. Dynamic mechanical and thermal analysis of crystallinity development in Kel-F800 and TATB Kel-F800 plastic bonded explosives[J]. Thermochimica Acta, 1989, 156: 365-372.

[9] [美]E. L. 托马斯. 聚合物的结构与性能[M]. 施良和译. 北京: 科学出版社, 1999.

[10] Hoffman J D, Weeks J J. Rate of spherulitiz crystallization with chain folds in polytrifluoroethylene[J]. Chem Phys, 1962, 37: 1723-1741.

[11] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.

AGING EFFECT ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF VDF/CTFE

Liu Junling^{1,2}, Wang Xiaochuan², Sun Jie²

(1. Department Applied Chemistry, Southwest University of Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT The crystallization behavior of F_{2314} (synthesized with VDF CTFE = 1 : 4), aged at 45 ~75℃, were investigated by DSC and GPC. The results showed that F_{2314} was relatively stable below 45℃, melting point(T_m) was about 97℃, lamellar thick-

ness was 71 nm, and its crystallinity hadn't change much as the aging time prolonged. However, during the aging process at higher temperature, crystallization became gradually perfect, and the crystallization became stable after 90-day aging at 60 °C or 60-day aging at 75 °C. After aging at 75 °C, the T_m of $F_{23/14}$ moved up to 105 °C, the lamellar thickness grew up to 86 nm, and the crystallinity increased to 9.3% from the first 6.4%. Also, the molecular weight in the random copolymer decreased with the aging, the M_w loss is 11% after 15-day aging at 75 °C, which accelerated the crystallization in the early aging period.

KEYWORDS fluoropolymer, VDF/CTFE, aging, crystallization

首届山东材料大会隆重召开

2007年3月24日于济南召开的“首届山东材料大会”,大会由山东省材料学科群主办。分别来自山东省建材、冶金、化工、轻工等行业的近500位代表,本着科学的态度,打破行业界限,共同以“材料”的名义聚集在一起,互相交流、探讨发展大计。中国建材工业协会副会长、中国水泥协会会长雷前治感叹:这样的活动形式,山东是首创。

中国水泥协会会长雷前治、中国钢铁工业协会秘书长李世俊、中国石化及化学工业协会副会长杨伟才、中国陶瓷工业协会会长杨自鹏等四家行业的权威人士分别介绍了各自行业的最新发展情况;中国科学院蒋民华院士、中国工程院徐德龙院士分别做了题为《材料产业面临的挑战和对策》、《三种主要工业废弃物的资源化技术》的专题报告;山东省经贸委领导、山东省建材工业办公室主任王福江、山东省冶金工业总公司总经理邹仲琛、山东省轻工业办公室副主任宋鸿林,分别从不同角度分析了山东省材料行业的发展形势。山东省科协副主席林兆谦作大会致辞。

山东省科协于2006年10月20日成立了山东省科协材料学科群,是由山东硅酸盐学会、山东金属学会、山东化学化工学会、山东复合材料学会、山东颗粒学会、山东省建筑材料工业协会、山东省轻工业协会、山东省日用硅酸盐工业协会、山东陶瓷工业协会等9家省级学会(协会)组成的以学术活动为纽带的松散联合体。通过这种方式把几个乃至十几个学会的力量联合起来,开展学术研讨,进行技术交流,传递科技信息更方便一些,也更符合现代科技发展的规律和趋势。通过整合学会力量,加强学会间的沟通与合作,实现资源的优化配置和共享,建立起跨学科、跨部门的科技创新的合作方式和运作机制,将充分发挥各学会的优势和作用,进一步拓宽学会的发展空间,更好地为全省经济发展服务。

材料学科群去年成立伊始,就充分发挥多学科的优势,调动各方力量,集合省内各材料学科领域的最新科研成果和技术,在临沂市启动了山东省农村生态住宅材料及综合技术示范工程。该示范工程由建筑节能、太阳能综合利用、环境优化、智能控制四大体系组成,于今年内建成。

大会还向社会公布了山东材料行业95家优势企业名称。(张运科)

青岛中塑机械推出新型高分子免漆板生产设备

青岛中塑机械制造有限公司是一家专业研制生产各类环保型管材、板材、片材生产设备的民营高新技术企业,近年来该公司凭借雄厚的技术实力,不断围绕市场需求进行技术

改造和新品研发。他们自主研发的新型高分子免漆板生产设备,符合国家产业政策,自动化程度和生产效率高,多项技术指标达到国际先进水平。用该设备生产出的免漆板属于高分子免漆复合材质,绿色环保,不含甲醛,其具有表面美观、色彩高雅、无毒、防霉、防潮、阻燃、无挥发性气味,表面硬度好、耐冲击、隔音、防震、不收缩不开裂,耐久性好,便于施工等诸多优点,实属室内装修、家具制作等领域的理想板材。

(慧聪网)

巴斯夫两 PA 新牌号符合 WEEE 要求

德国巴斯夫公司目前已经小批生产出2个尼龙(PA)新牌号,适用于家用电器开关、接插件及其它电子部件。据称,这2个新牌号都符合WEEE规定。

根据WEEE规定,这2个新牌号(试样或最终部件)必须通过750 °C灼热电阻丝引燃试验,要求塑料不允许被引燃。这2个新牌号都不含卤素阻燃剂,符合提高要求的新标准,力学性能(特别是韧性)好,适于做常用电子开关中的薄壁部件和按钮。这2个新牌号分别是35%玻纤增强的PA66和25%玻纤增强的PA66,并选用浅色阻燃剂体系,为电子制品厂家提供了设计浅色制品的可能性。(唐伟家)

高效 WPC 专用挤出机面世

美国 Entek 公司近日公开展示了其纤维增强和塑木复合材料(WPC)最新设备。该设备为同向双螺杆挤出机,产量比一般同类设备高25%,而且木纤维与塑料混合效果和物料脱水效果较好。Entek公司挤出机的创新技术还包括碳化物衬里的挤出机机筒,耐高填充含量材料磨损和腐蚀,专有碳化物/镍基体可使机筒具有高刚性和耐磨性。(毅家)

中国汽车用热塑性弹性体消费量逐年增长

据美国俄亥俄州阿克伦城的 Robert Eller Associates Inc. 公司最近发布的名为“特种热塑性弹性体:中国的市场、经济、物料间竞争和行业结构”的调查报告,预计2005~2010年中国汽车用TPE消费量将以平均每年21%的速度增长。

该报告指出,在过去6年内,中国汽车业乘用车数量增加了4倍,这一行业的TPE使用量占中国总消费量的22%,到2010年更将占国内TPE需求的30%(43.6 t)。在各种TPE中聚烯烃热塑性硫化料(O-TPVs)的年增幅最大,2005~2010年O-TPV年需求将猛增27.3%。目前统领中国O-TPV市场的埃克森美孚化学公司占据了近一半的市场份额。预计TPE总需求将从2005年的256 t增长至2010年的485 t,平均年增幅达14%,因此热塑性聚氨酯(TPU)市场的增长速度将放慢至8.7%。(塑橡)