

聚偏氟乙烯的辐射效应及其温度影响

钟晓光 于 黎 赵文伟 张月芳 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 利用 XPS、红外光谱、凝胶含量测试及辐照失重等方法, 研究了聚偏氟乙烯(PVDF)的辐射效应及其温度的影响。结果表明, 在低剂量范围内, 提高辐照温度, 明显地有利于辐射交联反应。在高温下, PVDF 中不饱和双键的形成主要是通过交联或支化结构的进一步脱 HF 反应实现。而室温条件下, 含氟自由基脱 HF 形成稳定的共轭多烯, 也是导致双键形成的重要原因。

关键词 聚偏氟乙烯, XPS, 辐射交联, 失重, 温度效应

作为一种含氟聚合物, 尽管含有近半数的 CF_2 链节, PVDF 仍是一种辐射交联倾向很强的聚合物。由于 PVDF 具有优异的耐温、耐油及良好的机械和电学性能, 同时辐射交联又可进一步改善其性能, 因此, 辐射交联已成为提高 PVDF 使用等级的一个重要手段。尽管曾有关于 PVDF 辐射效应的研究报道, 除了抽提实验表征三维网状结构的形成及红外光谱研究证明有不饱和双键存在外^[1,2], 由于交联材料的不溶不熔性而造成的实验困难, 还没有辐照引起 PVDF 更详细的结构变化的研究。本工作利用 XPS(X 射线光电子能谱)及红外光谱检测了辐照引起 PVDF 结构上的变化, 并结合不同温度下辐照样品的凝胶含量及辐照失重结果, 研究了该聚合物的辐射化学行为的温度效应。

1. 实验部分

1.1 样品

所用 PVDF 系上海有机氟研究所产品。粉状 PVDF 在 210°C 下压制成 $0.2\text{--}0.1\text{ mm}$ 厚的薄片, 然后抽真空至 0.2 Pa 下, 封在玻璃管中待辐照。

1.2 样品的辐照

所有样品均在本所 $26 \times 10^{14}\text{ Bq }^{60}\text{Co}$ γ 射线辐照装置中进行辐照。高温辐照在自制加热器中进行, 控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

1.3 凝胶含量测定

辐照样品剪碎后, 用沸腾二甲基乙酰胺回流抽提 24 h , 烘干至恒重。测定凝胶含量。

1.4 XPS 测试

样品的 XPS 谱图的记录采用日本岛津 ESCA-650 B 型 X 射线光电子能谱仪。谱图的解析利用机配 PAC-660 型曲线解析器进行。样品的结合能利用其表面所镀金的 $4f_{7/2}$ 电子的结合能为 83.3 eV 进行校准。供测试的样品在辐照及测试前分别用乙醇或丙酮清洗, 以消除样品的表面污染。由于 XPS 只能分析样品表面几个 10^{-10} m 深度内的结构变化, 因此这种清洗是必要的。

1.5 红外光谱测试

红外光谱测试在 Digilab 傅里叶变换红外光谱仪上进行。

收稿日期: 初稿 1992-02-25, 修改稿 1992-04-27

2 结果与讨论

2.1 PVDF 在 γ 射线作用下的结构变化

PVDF 的结构可以表示为 $\cdots-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\cdots$ 。由于与强电负性的 F 氟子相结合, CF_2 基团中的碳原子的 1s 电子的结合能相对于 CH_2 中的碳原子要高得多。因此, 未辐照样品的 C_{1s} 电子能谱图上显示两个峰位分别为 286.3 和 290.8 eV 的电子峰。它们分别对应于上述的 CH_2 和 CF_2 结构。而位于 285.0 eV 处的弱峰, 则源于不可避免的样品表面污染。经过辐照处理后, 由于发生了辐射交联及脱 HF 等反应, PVDF 中将出现一些新的碳-碳及氟-碳结构。由于化学环境上的差异, 这些新的结构可能通过其 C_{1s} 电子结合能的改变反映出来。图 1 中的 b 及 c 所示为室温及 150℃ 下辐射交联 PVDF 的 C_{1s} 电子能谱图。与未辐照样品相比, 交联 PVDF 的谱图显示的主要变化, 一是谱图中归属于 CH_2 基团的电子峰明显增宽, 这表明, 有化学环境相近的结构生成; 二是在两个主峰之间 288.3 eV 处, 有一新的电子峰出现, 其结合能表明, 这是一种 CF 结构^[3]。

图 2、3、4 所示为由 PVDF 的 C_{1s} 电子能谱图中各电子峰的相对强度而算得的各组分相对含

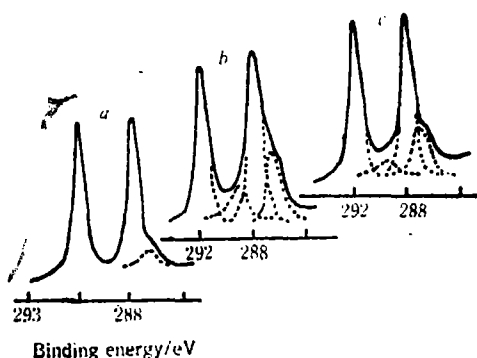


Fig 1. The C_{1s} spectra of PVDF before and after irradiation
(a) 0 kGy (b) 460 kGy, 20°C
(c) 460 kGy, 150°C

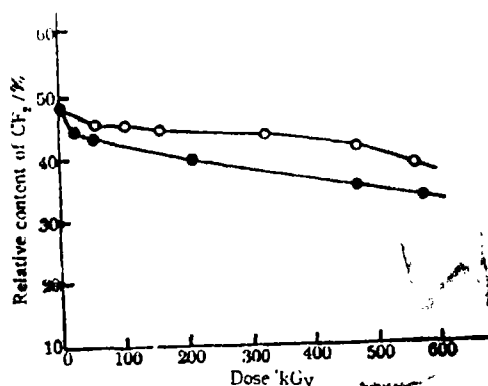


Fig 2. The effect of dose on relative content of CF_2 group in PVDF
(○) 20°C (●) 150°C

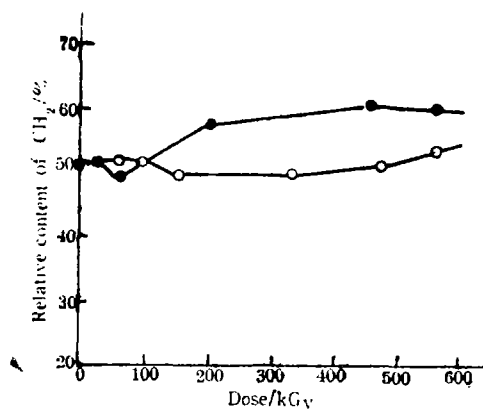


Fig 3. The effect of dose on relative content of CH_2 group in PVDF
(○) 20°C (●) 150°C

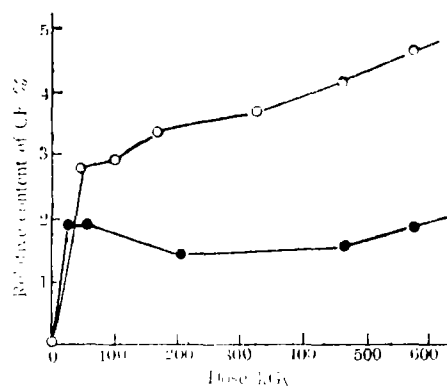


Fig 4. The effect of dose on relative content of CF group in PVDF
(○) 20°C (●) 150°C

量随剂量的变化规律。由图2可见,随着辐照剂量的增加,对于20及150℃下辐射交联的样品,尽管程度有所不同,体系中 CF_2 的含量都呈下降趋势。这表明辐照使聚合物中部分 CF_2 结构遭到破坏。与此同时,由图3可见,体系中的 CH_2 基因相对含量却有所增加。在PVDF的分子结构中形成新的 CH_2 结构显然是不可能的,这种含量的增加可归因于聚合物中化学环境相近结构的形成。而对于CF基因,可以看到它在室温辐照的样品中的含量明显高于高温下辐照的样品(见图4)。PVDF中CF基因可能来源于辐照形成的交联键和不饱和结构。图5所示辐照PVDF的红外光谱图,证实了辐照产生不饱和双键。

2.2 温度对PVDF辐射交联的影响

图6表示了室温及150℃条件下辐照剂量对PVDF凝胶含量的影响,随着辐照剂量的增加,两种温度下辐照样品的凝胶含量都明显增加,但在低剂量范围内,高温辐照样品中凝胶含量明显高于低温辐照样品。表明提高辐照温度,有利于PVDF的辐射交联反应。图7所示不同温度下辐照100 kGy时PVDF中凝胶含量的改变,同样证明了温度对PVDF辐射交联反应的促进作用。

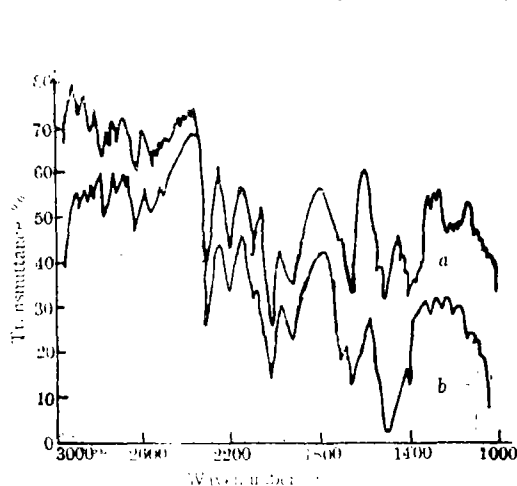


Fig 5. The effect of radiation on IR spectra of PVDF
(a) 0 kGy (b) 250 kGy at 20℃

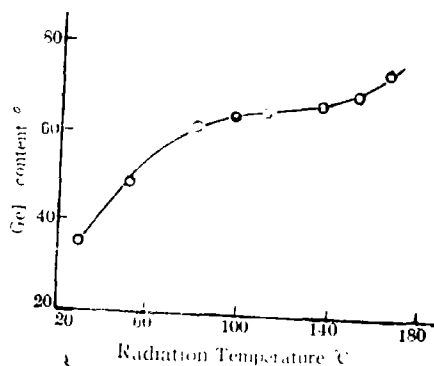


Fig 7. The effect of radiation temperature on gel content of PVDF

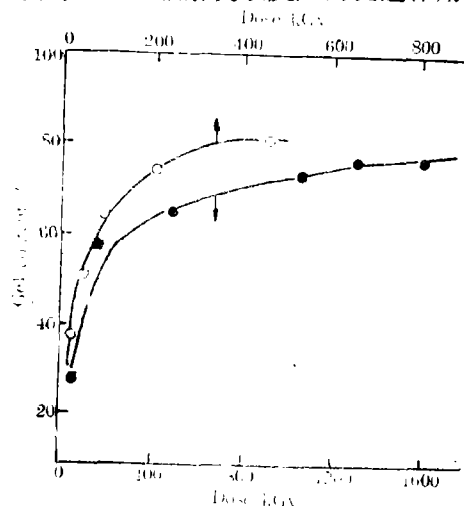


Fig 6. The effect of dose on gel content of PVDF
(●) 20℃ (○) 150℃

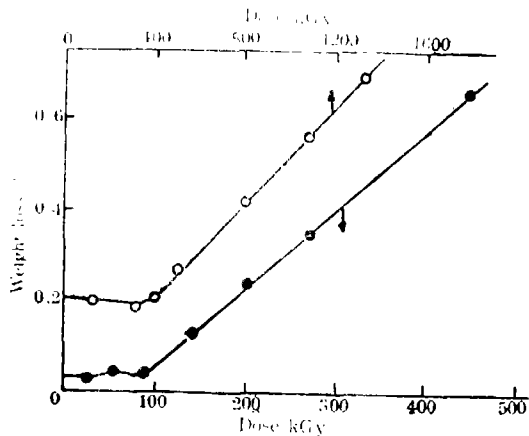


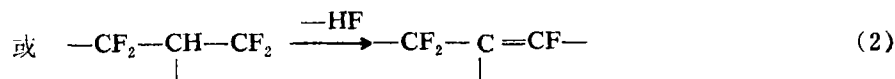
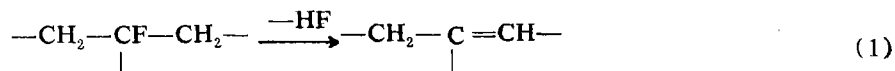
Fig 8. The effect of dose on weight loss of PVDF
(●) 20℃ (○) 150℃

2.3 辐照引起 PVDF 的失重

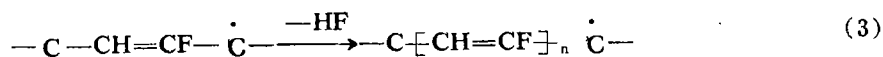
在 高能射线作用下, 由于分子链的断裂及小分子产物的析出, 聚合物在发生辐射交联或裂解反应的同时, 还常常伴有失重的发生。对于 PVDF, 辐照失重主要是由于脱 HF 所引起的^[4]。图 8 所示为 20℃ 及 150℃ 下, PVDF 的辐照失重与辐照剂量的关系。由图可见, 样品的辐照失重显著地受到辐照温度的影响。除了低剂量范围内, 失重较少且不受剂量影响外, 20℃ 及 150℃ 下辐照样品的失重与剂量呈良好的线性关系。由图中直线段可以算出, 在 20℃ 下, PVDF 的辐照失重与剂量间满足 $\Delta M_{20} = 0.0028 + 5.3 \times 10^{-4}R$, 对于 150℃ 辐照的样品, 上式变为 $\Delta M_{150} = 0.0029 + 14.5 \times 10^{-4}R$, 式中 ΔM_{20} 及 ΔM_{150} 分别为 20 及 150℃ 下 PVDF 的失重量(%), R 为辐照剂量(kGy)。150℃ 下辐照样品的失重速度约为 20℃ 时的三倍。

2.4 辐照引起 PVDF 的化学反应

由上述实验结果可以看到, 在 高能射线作用下, 辐照所引起 PVDF 结构上的变化主要是交联及不饱和结构的形成。而在微观上, 这些结构上的变化表现为 CF_2 链节的破坏, CF 结构及与 CH_2 化学环境相近, 即碳原子不直接与氟原子相连接结构的形成。 CF_2 链节相对含量的减少及类 CH_2 结构的形成表明, 辐照处理, 尤其是 150℃ 下的辐照, 使 PVDF 中部分 CF_2 结构转化为一种不直接与氟原子相连的碳结构^[3]。同时, 150℃ 下, 辐照样品中 CF 结构的相对含量明显少于 20℃ 下辐照的样品。由此可见高温下辐照时, 不饱和结构的形成应是通过支化结构的进一步脱 HF 来实现的, 即:



因为只有这样, 才能形成一种由 CF_2 转化而来且不与氟原子相连的碳结构。而低 CF 结构含量表明, 高温下, (2) 式并不是体系中的主要反应。在 20℃ 条件下, 正如文献[2]所报道的, 除交联反应外, 体系中的主要反应是大分子自由基的脱 HF, 以形成更稳定的共轭多烯自由基



因此, 低温下辐照时, 不饱和双键的形成机理不同于高温时。因而双键中含有 CF 结构。提高辐照温度, 一方面增加了大分子自由基相对运动能力, 有利于自由基复合形成交联结构, 另一方面, 在高温下导致 PVDF 发生辐射交联, 交联反应的主要自由基为 $-\text{CH}_2-\underset{\text{|}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-$ (I) 和 $-\text{CF}_2-\underset{\text{|}}{\text{CH}}-\text{CF}_2-$ (II)。它们的稳定性差异很大, 自由基(II)的存活时间极短^[4,5]。因此, 参与复合反应的自由基主要是(I)。而自由基(II)一经形成, 就迅速与 H 原子复合或转化为其它更稳定的形式。由辐照失重的结果看, 高温下失重明显高于低温条件下, 这可能是由于高温下支化结构的进一步脱 HF 反应, 和高温下分子相对活动能力增强, 因而有利于 HF 的释放。另一方面, 提高辐照温度, 在低剂量范围, 明显有利于辐射交联反应, 而在高剂量下, 由凝胶含量数据可以看出, 20℃ 及 150℃ 下辐照的样品, 并无明显差别。

参 考 文 献

- 1 Makuuich K, Asano M. Nippon Kagaku Kaishi, 1976, (4): 686
- 2 Makuuich K, Seguchi T. Nippon Kagaku Kaishi, 1973, (8): 1574
- 3 Clark D T, Feast W J. J. Macromol. Sci-Revs. Macromol. Chem., 1975, C12(2): 191
- 4 Campbell D. J. Polym. Sci., Part D. 1979, (4): 91
- 5 Tamura N, Shinohara K. Annual Report of Japanese Association for Radiation Research on Polymer, 1962, (3): 563

THE RADIATION EFFECTS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND ITS TEMPERATURE DEPENDENCE

Zhong Xiaoguang Yu Li Zhao Wenwei Zhang Yuefang Sun Jiazhen
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT In this work by using XPS, infrared spectrometer, the measurement of gel content and radiation induced weight loss, the radiation effects and its temperature dependence of polyvinylidene fluoride (PVDF) were studied. The obtained results show that in low dose range the increase in radiation temperature favors radiation crosslinking reaction of the polymer. Under high temperature, the unsaturated structure in PVDF are mainly formed through the further dehydrofluorination of crosslinking and/or branching structures, whereas under the low temperature the dehydrofluorination of fluoro-carbon radicals to form more stable polyene radicals is responsible for the observed CF structure in C-1s spectra and double bonds shown in IR spectra.

KEYWORDS Polyvinylidene fluoride, XPS, Radiation crosslinking, Weight loss, Temperature effect