

辐射 PVDF/PEA 共混物的熔融与结晶行为研究

付中华 毛欣根 熊 旺 唐元明

(西南核物理与化学研究所 成都 610003)

摘要 PVDF/PEA 共混物熔融后在冰水中淬火或自然冷却,制得两种不同结晶度的试样,经电子束辐照后,用示差热分析等方法研究它们的熔融与结晶行为。结果表明,自然冷却试样的熔点 T_m 和结晶温度 T_c 随辐照剂量的增加而降低,而熔融热焓 ΔH_f 、结晶度 X_c 和结晶热焓 ΔH_c 随辐照剂量的增加先增加后降低。同一试样的两次升温 and 降温 DSC 结果表明, T_c 和 ΔH_c 不变,而 T_m 、 ΔH_f 和 X_c 都降低;经冰水淬火试样的熔融峰随辐照剂量的增大而逐渐发生熔融峰分裂。

关键词 电子束辐射, 聚偏氟乙烯(PVDF), 聚丙烯酸乙酯(PEA), 共混物, 熔融, 结晶

近年来,已有辐射引起聚乙烯的熔融与结晶行为变化的研究^[1~4],而辐射共混物的熔融与结晶行为研究尚未见报道。本工作采用溶剂沉淀法制得聚偏氟乙烯(PVDF)/聚丙烯酸乙酯(PEA)共混物于真空干燥箱中加热熔融后,经冰水淬火或自然冷却制得两种不同结晶度的试样,用 DSC 等方法研究辐射对这两种试样的熔融与结晶行为的影响。

1 实 验 部 分

1.1 原料

PVDF:上海市有机氟材料研究所生产;PEA:自制^[5],用 GPC 测得其分子量 $M_n = 9.1 \times 10^3$, $M_w = 5.1 \times 10^5$ 。

1.2 样品的制备和辐照

将 PVDF 和 PEA 分别溶于二甲基甲酰胺(DMF)中制成 5% 的溶液,并按组分混合两种溶液,然后用水作沉淀剂,用溶液沉淀法制得 PVDF/PEA 共混物,用水洗净残余的 DMF,并于真空干燥箱中烘干。共混物在 200℃ 下熔融压片(0.5mm) 2h,然后用两种方法制样:(1) 冰水淬火;(2) 自然冷却至室温。将试样分别封于充有氩气的塑料袋中用电子束进行辐照,吸收剂量分别为:0、100、300、500 和 800kGy。

1.3 DSC 分析

用美国 PE 公司生产的 DSC-2 示差扫描量热仪对 4.5mg 各试样进行第一和第二次升温
和降温 DSC 扫描, 观察其熔融与结晶行为, 温度范围 50~200℃, 升降温速率 10℃/min。从
DSC 图谱中的熔融热焓数值来计算 PVDF 的结晶度 X_c 。PVDF 100% 结晶的热焓值 ΔH 引自
文献[6]为 105kJ/kg。

2 结 果 与 讨 论

2.1 共混物组分对 PVDF 的熔融与结晶行为的影响

Tab.1 The DSC analysis of PVDF/PEA blend in different PEA concentrations
(natural cooling)

PEA /%	1st round					2nd round				
	Heating			Cooling		Heating			Cooling	
	T_m/K	$\Delta H_f/Jg^{-1}$	$X_c/\%$	T_c/K	$\Delta H_c/Jg^{-1}$	T_m/K	$\Delta H_f/Jg^{-1}$	$X_c/\%$	T_c/K	$\Delta H_c/Jg^{-1}$
0	437.73	38.00	36.19	406.89	-38.54	435.50	33.23	31.65	406.65	-39.75
30	438.00	26.84	35.56	403.68	-31.43	435.20	25.58	29.36	403.67	-31.60
50	437.71	21.49	20.46	399.01	-25.79	435.31	19.90	18.98	399.23	-25.67

不同组分的共混物经熔融后自然冷却制得试样的 DSC 分析见表 1。结果表明, 随 PEA 含
量的增加, 共混体系中 PVDF 的结晶度 X_c 、熔融热焓 ΔH_f 和结晶热焓 ΔH_c 都降低, 结晶峰温
度 T_c 向低温方向移动, 这表明非晶相的 PEA 对 PVDF 的结晶有阻碍作用, 从而使共混物中
PVDF 在较低温度下更易结晶和结晶度降低。

2.2 辐射剂量对共混物中 PVDF 的熔融与结晶行为的影响

Tab.2 The DSC analysis of PVDF/PEA(70/30) blend irradiated at various dose
(natural cooling)

Dose/10kGy	1st round					2nd round				
	Heating			Cooling		Heating			Cooling	
	T_m/K	$\Delta H_f/Jg^{-1}$	$X_c/\%$	T_c/K	$\Delta H_c/Jg^{-1}$	T_m/K	$\Delta H_f/Jg^{-1}$	$X_c/\%$	T_c/K	$\Delta H_c/jg^{-1}$
0	438.00	26.84	25.56	403.68	-31.43	435.20	25.58	24.36	403.67	-31.60
10	437.68	28.22	26.88	403.28	-31.39	437.62	25.41	24.20	403.27	-31.31
30	436.71	30.64	29.19	402.03	-32.44	432.62	26.33	25.08	401.99	-32.69
50	433.73	30.30	28.88	395.60	-30.84	427.24	24.49	23.32	395.18	-30.81
80	429.67	29.72	28.30	390.48	-27.96	423.54	20.94	19.94	390.21	-27.59

用示差扫描量热法研究了辐射对 PVDF/PEA(70/30, 自然冷却) 中 PVDF 的熔融与结晶
行为的影响, 结果见表 2。可以认为, 由于辐射对 PVDF 晶体的损伤而使 T_m 和 T_c 降低; 而由
于辐射引起无定形区的 PVDF 的裂解和 PEA 的交联而使 ΔH_f 、 ΔH_c 和 X_c 先增加后降低。

表 2 的数据表明, 辐照试样的第二次升降温 DSC 测定的熔点 T_m 、熔融热焓 ΔH_f 、结晶温
度 X_c 比第一次升降温 DSC 测定的有所降低, 而结晶热焓和结晶温度 T_c 基本上不变。这表明
试样在进行 DSC 测定前的结晶的完整性和大小分布发生了变化, 而试样在第一和第二次降
温 DSC 过程中结晶的完整性和大小分布基本不变, 但这不能断定是由于辐射引起的, 因为未

辐照试样也有同样的结果。

2.3 不同聚集状态试样的辐射效应

共混物熔融经冰水淬火和自然冷却两种方法处理而得两种不同聚集状态的试样，它们的辐射效应见图 1~4。

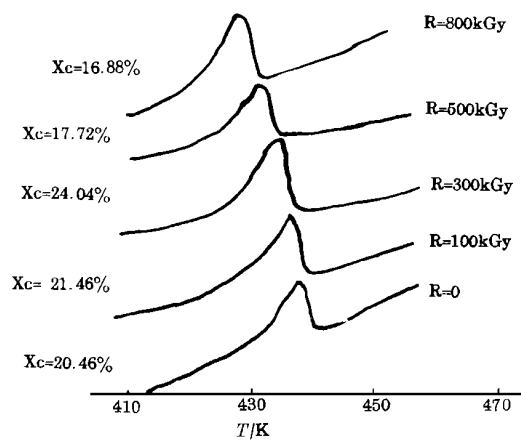


Fig. 1 The DSC curve of PVDF/PEA blend (50/50, natural cooling)

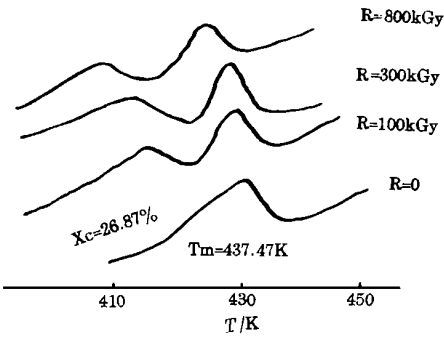


Fig. 2 The DSC curve of PVDF/PEA blend (100/0, quenching in ice water)

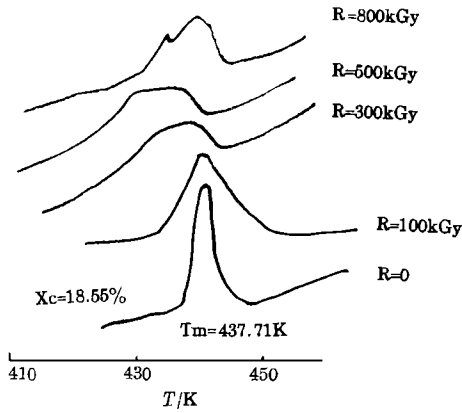


Fig. 3 The DSC curve of PVDF/PEA blend (70/30, quenching in ice water)

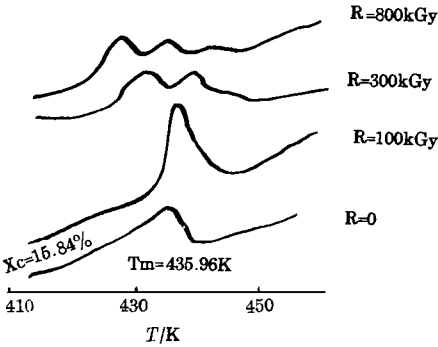


Fig. 4 The DSC curve of PVDF/PEA blend (50/50, quenching in ice water)

由图 2~4 可见经冰水淬火的试样辐照后产生熔融峰向低温方向分裂，而且与 PVDF 的含量关系不大；而自然冷却的试样辐照后其熔融峰只是向低温方向移动，无分列现象(见图 1)。张万喜等^[7]人研究经溶液共混，100℃烘干制得的 PVDF/PEA 共混物的辐射效应，发现在 PVDF 含量小于 30%时，辐照后共混物的熔融峰发生分裂，当 PVDF 含量超过 58%时，熔融峰分裂现象消失。上述结果表明，辐照发生熔融峰分裂是由于 PVDF 晶体的完整性和大小

引起的。经自然冷却的 PVDF 晶体完整性好, 晶粒大; 而经冰水淬火的 PVDF 晶体完整性差, 晶粒小; 而 PVDF 含量低, 由于 PEA 对 PVDF 结晶的阻碍作用使得 PVDF 结晶完整性差, 晶粒小。所以, 经冰水淬火和 PVDF 含量低的共混物辐照后发生熔融峰分裂。

致谢 感谢华德根先生给予的大力协助和支持

参 考 文 献

- 1 肖为维, 陈克强. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 13:6
- 2 Markovic V, Safran J A. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, 4(3):1
- 3 James O'donnell H, Andrew Whittaker K. Radiat Phys Chem, 1992, 39:209
- 4 朱清仁, 掘井文敬. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8:80
- 5 王有槐, 胡亚东. 高分子化学制备方法, 北京: 石油化学工业出版社, 1975, 40~140
- 6 Imken R L, Pawl D R, Barlow J W. Polym Eng Sci, 1976, 16:593
- 7 张万喜, 吕英涛, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8:55

STUDY ON MELTING AND CRYSTALLIZATION OF IRRADIATED PVDF/PEA BLEND

Fu Zhonghua Mao Xinggen Xiong Wang Tang Yuanmin

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

ABSTRACT In this paper, the samples of PVDF/PEA blend with different crystallinity were made by melting and natural cooling or quenching in ice water. The samples were irradiated by electron beam at different dose. The result of DSC analysis shows that the melting temperature T_m and crystallization temperature T_c of the samples by natural cooling decrease with the increase of absorbed dose, but the enthalpy of fusion ΔH_f , crystallinity X_c and the enthalpy of crystallization ΔH_c first increase and then decrease slowly with the increase of absorbed dose. The DSC results for second heating and cooling samples indicate that T_m , X_c , ΔH_f tend to decrease, but the T_c and ΔH_c do not change. It is found that the melting peaks split in DSC of irradiated sample of PVDF/PEA blend by quenched in ice water.

KEYWORDS Electron beam radiation, Polyvinylidene fluoride, Polyethyl acrylate, Blend, Melting, Crystallization