

聚偏氟乙烯形成 γ 结晶相的制备技术研究

谭忠阳¹ 姚 邦² 郑文洁¹

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

(2. 中航工业沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110850)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)是一种多晶型的高分子材料, 综合性能优异, 在涂料、分离膜、热缩防护、化工等领域得到广泛地应用。PVDF中形成的结晶相类型不同, 可导致其拥有不同的物理化学性质。其中, 含 γ 结晶相PVDF具有熔点高、耐热性好、耐辐照、耐化学溶剂、储能特性优异等特点, 但高含量 γ 结晶相的形成通常较为困难, 开展PVDF形成 γ 结晶相的制备技术研究具有重要意义。本文介绍利用熔体结晶、固态相转变、外场辅助作用等方法来促进PVDF中形成 γ 结晶相的方法。

关键词: 聚偏氟乙烯; 熔体结晶; 固态相转变; 外场辅助作用

0 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶型高分子材料, 结晶度通常在为35%~70%, 取决于制备方法和热历史条件。目前已报道的PVDF晶型有五种, 包括 α 晶型、 β 晶型、 γ 晶型、 δ 晶型和 ϵ 晶型, 这些晶型具有不同的分子链构象, 可通过不同的制备方法获得。在PVDF常见的 α 、 β 和 γ 结晶相中, γ 结晶相具有熔点高、耐热性好、耐辐照、耐化学溶剂、储能特性优异等特点。相比之下, γ 结晶相的相关研究报道较少, 与其制备难度较大有关系。在不使用添加剂的条件下, 可以通过熔体结晶、固态相转变、外场辅助作用等方法来促进聚偏氟乙烯中 γ 结晶相的形成。具体相关方法下面分类进行介绍:

1 高压熔体结晶

高压对聚合物熔体结晶有显著的影响, 不同压力状态下可形成不同的结晶相类型。Iwamoto等人^[1]在240℃常压下首先熔融PVDF, 然后加压淬火至600MPa, 并在240℃保持30min, 最后保压降至室温制备PVDF结晶样品。通过DSC、X射线衍射和TEM分析测试, 将204℃处的熔融吸热峰归属为扩展链型 γ 结晶相, 将206℃处的熔融吸热峰归属为未知的结晶相, 命名为扩展链型 γ' 结晶相。Ohigashi和Hattori^[2]认为上述晶型的归属是不明确的。他们使用拉伸取向的 β 结晶相PVDF薄膜作为原材料, 利用高温(200~310℃)高压(1000~5000大气压)结晶或加压淬火的方法制备PVDF样品, 通过DSC、SEM、TEM、X射线衍射等分析表征, 绘制了PVDF相图, 证明高温高压下制备的PVDF样品为扩展链型 β 晶体, 薄膜具有出色的铁电性和强的压电性。

目前, PVDF在高温高压下倾向于形成扩展链型 β 结晶相的说法目前更被广泛接受。然而, PVDF在特定的高温高压条件下确实能形成相对较高含量的 γ 结晶相。Ren等人^[3]采用加压淬火的方法, 在240℃不同压力下(100~600MPa)制备了6种不同纯PVDF样品。通过红外光谱和X射线衍射光谱测试分析, 研究了高温高压结晶PVDF中的 α 、 β 和 γ 结晶相的相对含量与压力之间的关系。结果表明: 100MPa低压力下制备的PVDF样品主要含 α 结晶相, 其含量接近90%; β 结晶相含量随压力增加而正比增加, 600MPa时达到最大值, 含量大于80%; 大于100MPa压力

下制备的所有样品的 γ 结晶相含量均高于 α 结晶相, 压力大于300MPa时, 样品中的 β 结晶相含量高于 γ 结晶相; 200和300MPa制备的样品中的 γ 结晶相含量均高于 β 结晶相, 且200MPa时达到最大值, 含量接近50%。

2 常压熔体结晶

相对于高温高压的制备方法, 在常压下PVDF熔融结晶行为也被研究报道, 对形成的结晶相类型与结晶温度的关系展开了研究。PVDF中 γ 结晶相的形成取决于PVDF类型和样品的热历史, γ 结晶相含量通常随熔融结晶温度变化而发生变化。

目前, 常压下熔融结晶PVDF中的 γ 结晶相的形成已经进行了较为系统的研究。研究表明: 在160℃以上时PVDF中可明显形成 γ 结晶相。155℃以上结晶PVDF样品中主要含 γ 结晶相, 同时含少量 α 相。 α 结晶相在130℃时结晶速率最大, 在160℃以下时 γ 比 α 结晶相的结晶速率低, 在160℃以上时 γ 比 α 结晶相的结晶速率高。在170℃附近时, γ 结晶相的结晶速率达到最大值。通过在164℃附近常压熔体结晶36h成功制备了高含量 γ 结晶相的PVDF样品, 同时含少量的 α 结晶相。

相对于高温高压制备条件, 常压下也能实现较高含量 γ 结晶相PVDF样品的制备, 且制备条件更加温和, 操作性更强。

3 固态相转变法

α 型单晶在175~185℃退火处理很容易转变为 γ 型单晶。利用单氯苯/DMF混合溶剂(重量比9:1), 制备浓度为0.1%的PVDF稀溶液, 在室温下干燥2周最终制备 α 型PVDF单晶, 将 α 型单晶在185.8℃下退火处理不同时间。红外光谱测试表明: 随着处理时间的增加, α 型单晶向 γ 型单晶转变, γ 型单晶含量逐渐增加; 当处理时间超过20h时, γ 型单晶含量趋于稳定。此外, 在不同温度下对 α 型单晶退火处理20h, 研究了退火温度对晶型转变的影响。发现随处理温度的增加, γ 型单晶含量呈现先增加后降低的趋势。当温度超过175℃时, γ 型单晶含量开始明显增加, 在185℃附近时达到最大值, 超过190℃时开始明显下降。研究表明: α 型单晶在185℃下退火处理20h可实现 α 型单晶向 γ 型单晶的有效转变。

通过显微观察可以研究 α 结晶相向 γ (下转第91页)

性奠定基础^[2]。

2.3 确定无损检测比例与部位

确定无损检测比例与部位也是检验流程当中十分关键的环节,在《固定式压力容器安全技术监察规程》当中也对其做出了明确规定。因此相关检验人员在实际操作的过程中,应不断加强对相关检验材料的了解与分析,并精准找到检验过程中的薄弱环节,针对焊接热影响区重叠区域、焊接返修区域以及存在缺陷的部位应进行重点监管,只有在确定无损检测部位和比例的基础上才能有效实现降低检验成本、提高检验效率的目的。此外,对于没有超标的焊接缺陷部位也可以结合实际情况增加缺陷检测项目,加强对其使用情况的了解;另外,还有一部分设备在检验过程中可能会呈现出环境开裂倾向,针对这部分设备应有

效增加无损检测比例,避免漏检问题的出现。

3 结语

综上所述,现阶段无损检测技术已经广泛运用于压力容器的定期检验当中,并起到了至关重要的作用。无损检测技术在实施的过程中具备着专业性强、更新换代快的特点,因此相关压力容器检验人员需要不断丰富自身的专业知识,同时加强与无损检测人员的沟通,进而保证可以充分发挥出无损检测技术的支撑作用。

参考文献:

- [1] 袁贵鹏. 浅析固定式压力容器定期检验中表面磁粉检测品质控制[J]. 科技资讯, 2020, 18(14): 48-49.
- [2] 赵婷婷. 压力容器制造过程质量控制[J]. 中国新技术新产品, 2020(19): 63-66.

(上接第 89 页) 结晶相的转变过程, 这种特征转变最先在与 γ 球晶相接触的 α 球晶相边缘先发生, 这种 γ 球晶是在高温条件下形成的, 随温度增加而增加。160℃以上时, 上述转变也在 α 晶核处发生。对于 155℃以下结晶样品, 即使在更高温度下延长退火时间, 固态相转变是有限的。由 α 结晶相经过相转变形成的 γ 结晶相的熔点要高于从熔体直接形成的 γ 结晶相的熔点, 高约 8℃。

4 外场辅助作用

聚合物分子链很容易受到外场作用的影响, 从而可改变其结晶行为。由于 PVDF 具有多晶型特性, 其可呈现不同的分子链构象, 因此其结晶行为更容易受到特定外场条件作用的影响。因此, 合理地应用超声作用和施加静电场等外场辅助作用可以有效提高 PVDF 中 γ 结晶相的含量。

通过对制备 PVDF 的 DMAc 溶液, 然后对其超声处理不同时间 (0~120min), 最后在 70℃干燥 2h 完成溶液结晶过程。结果表明: 未超声处理制备的样品中 γ 结晶相含量较少, 主要以 α 结晶相为主, 含量为 85%; 超声处理促进了 γ 结晶相的形成, 将其含量提高至 25% 以上, 超声 15~60min 的样品中 γ 结晶相含量已超过 80%; 当超声时间为 60min 时, γ 结晶相含量达到最大值 91%。超声作用可促进极性结晶相的形成, 作为一种辅助手段可用于高含量 γ 结晶相的 PVDF 材料的制备。

通过研究电场对 PVDF 的 γ 结晶相熔融结晶的影响, 利用偏光显微镜、热分析和广角 X 射线衍射光谱对其在电场下的结晶行为进行分析。即使在高过冷度条件下, 145℃熔融结晶 PVDF 在电场诱导作用下也可形成高含量 76% 的 γ 结晶相。这说明电场作用可以提高 γ 结晶相的含量和成核速率。随后, Marand 等人^[4]研究了在高电场强度的作用下结晶温度和电场强度对 PVDF 的结晶相含量和形貌的影响。结果表明, γ 结晶相的含量和成核速率随电场强度的增加而增加, 熔融结晶温度越高, 电场的影响越显著。

5 其他方法

除了上述介绍的 γ 结晶相制备方法, 还有其他相关制备方法, 例如静电纺丝、溶液结晶、表面保护控制、引入添加剂方法等。

6 结论

尽管目前已经报道了多种促进 PVDF 中形成 γ 结晶相

的方法, 包括熔体结晶、固态相转变、外场辅助作用等方法, 但是开发制备高含量 γ 结晶相的 PVDF 仍然面临较大的挑战。因此, 需要围绕 γ 结晶相的形成展开更为系统的研究, 开发简单易行的有效制备方法, 从而进一步拓宽 PVDF 的应用领域。

参考文献:

- [1] Iwamoto T, Itoh T, Ando Y, et al. 1988. Structure and melting behavior of poly (vinylidene fluoride) crystallized by pressure quenching [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 27: L1969-L1972.
- [2] Ohigashi H, Hattori T. 1989. Growth of single crystals of poly (vinylidene fluoride) under high pressures [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 28: L1612-L1615.
- [3] Ren J-Y, Zhang G, Li Y, et al. 2018. Effect of ion-dipole interaction on the formation of polar extended-chain crystals in high pressure-crystallized poly (vinylidene fluoride) [J]. Polymer, 158: 204-212.
- [4] Marand H, Stein R S. 1989. Isothermal crystallization of poly (vinylidene fluoride) in the presence of high static electric fields. II. Effect of crystallization temperature and electric field strength on the crystal phase content and morphology [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 27: 1089-1106.

作者简介:

谭忠阳 (1987-), 男, 汉族, 吉林松原人, 单位: 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 高分子材料加工制备与改性研究。

姚邦 (1987-), 男, 汉族, 陕西宝鸡人, 单位: 中航工业沈阳飞机工业 (集团) 有限公司, 校对员, 工程师, 研究方向: 金属材料表面改性、腐蚀与防护。

通讯作者:

郑文洁 (1988-), 女, 汉族, 新疆阿勒泰人, 单位: 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 博士, 专任教师, 讲师, 研究方向: 高性能合成橡胶以及功能高分子材料。

基金项目:

国家自然科学基金资助项目 (No.51803206), 沈阳理工大学引进高层次人才科研支持计划 (No.1010147000918)