

文章编号:1006-9941(2005)04-0232-03

## F<sub>2314</sub> 的结晶度及结晶度的增长

程克梅, 舒远杰, 周建华, 郝莹, 左玉芬

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用差示扫描量热法(DSC)和调制式DSC(MDSC)研究了氟橡胶F<sub>2314</sub>的初始结晶度和不同条件老化时结晶度的变化。MDSC结果显示F<sub>2314</sub>的固有结晶度很小,DSC所测得的结晶是冷结晶和热熔弛形成的。在80℃短时间等温热处理时结晶生长速度达到最大值,结晶温度约为熔融温度的85%,即0.85T<sub>m</sub>;其后,结晶度随时间和温度的增加逐渐上升。结晶度增大受湿气影响大于温度,F<sub>2314</sub>结晶度上升的主要原因是吸收水分后引起的链降解。不同初始结晶度样品在同样的老化过程中其结晶度增长速率也不一致。

**关键词:** 高分子化学; 氟橡胶F<sub>2314</sub>; 结晶度; 等温结晶; 老化

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标识码:** A

### 1 引言

F<sub>2314</sub>是偏氟乙烯(VDF<sub>2</sub>)和三氟氯乙烯(CTFE)单体的1:4共聚物,具有良好的耐热性、耐老化性和相容性,对炸药爆轰能量衰减系数小等特点,因此,被广泛用作高聚物粘结炸药的粘结剂。高分子一般属于结晶不完全的微晶物质,各种大小不等的微晶和球晶悬浮于无定形基体中,其所含微晶的量影响着材料的性能。有关VDF<sub>2</sub>/CTFE无规共聚物的结晶研究报道很少,只有涉及Kel-F800系列产品<sup>[1]</sup>或类似结构<sup>[2]</sup>。Murthy等<sup>[3]</sup>用DSC、XRD和密度法研究了VDF<sub>2</sub>含量为0%~4%的CTFE无规共聚物的结晶度变化,说明VDF<sub>2</sub>的含量越大,共聚物的结晶度越高,但是它们只是结构与F<sub>2314</sub>相似。Cady等<sup>[1]</sup>报道长期贮存过程中,Kel-F800的性能会发生变化,如结晶度上升、相对分子质量会下降并发生交联等,引起理化性能和力学性能的变化,从而影响高聚物粘结炸药的性能。复旦大学付海涛等<sup>[4]</sup>报道了40~80℃等温条件下F<sub>2314</sub>的结晶度变化。本文则更详细地讨论了样品的初始结晶度和不同热处理及多因素环境条件长时间老化时F<sub>2314</sub>结晶度上升的原因。

### 2 实验仪器和方法

#### 2.1 仪器和实验条件

美国Perkin-Elmer公司DSC-2C型,升温速率10℃·min<sup>-1</sup>,氮气气氛。

调制式差示扫描量热仪(MDSC)美国TA Universal V2.4F型,升温速率5℃·min<sup>-1</sup>,调制周期60s;幅度±1℃。

油浴烘箱,上海实验仪器厂,DU-65型。

#### 2.2 样品制备

**短时间的热处理:**将样品加热到预定温度(60,70,80,85,95℃),保持一定时间,在2,7,24h分别取样,用DSC测试。

**长时间的热老化:**样品置于油浴烘箱中恒温老化,定期取出进行测试。

**高温短时间热老化:**F<sub>2314</sub>在50℃干燥4h后,抽真空,升温至预定温度,保持一定时间,在5,18,24h等不同时间点取样,用DSC分析,所有结果均以未经处理的样品作为对照。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 聚合物结晶度测试方法

结晶度的测试方法有很多种,常用的有X射线衍射法和差示扫描量热法(DSC)两种,本实验使用DSC法。DSC所求聚合物结晶度X<sub>c</sub>的定义<sup>[5]</sup>为:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m^0}) \times 100\%$$

式中, $\Delta H_m$ 、 $\Delta H_{m^0}$ 分别为待测样品的熔融热焓与结晶度为100%时该样品的熔融热焓。因此在同样的实验条件下,测试部分结晶试样在熔融吸收峰下的积分面积,再与100%结晶聚合物熔融吸收峰下的积分面积进行比较,就可得到部分结晶试样的结晶度。但结晶度为100%的F<sub>2314</sub>难以获得,因此惯用的方法是以三十二烷的结晶熔融热244.55J·g<sup>-1</sup>作为100%结晶熔融热标准,根据样品的熔融热焓来计算F<sub>2314</sub>样品的相对结晶

收稿日期:2004-09-22;修回日期:2005-03-17

基金项目:中国工程物理研究院重大基金(2000Z0301)

作者简介:程克梅(1970-),女,硕士,从事含能材料和相关物的表面分析。

度,这是一种简单易行的方法。文献[4]认为偏氟乙烯(VDF<sub>2</sub>)与三氟氯乙烯(CTFE)聚合物的结晶是CTFE,因此以聚三氟氯乙烯的全结晶熔融焓<sup>[2]</sup> 43 J·g<sup>-1</sup>作为  $\Delta H_m$ 。计算 F<sub>2314</sub> 的结晶度,本文也采用该计算方法。

### 3.2 F<sub>2314</sub>的初始结晶度

由于聚合工艺控制的差异和高分子聚合反应的复杂性,不同批次 F<sub>2314</sub> 的结晶是有差异的。用 DSC 法对不同批次的 F<sub>2314</sub> 进行了测量,计算得到的结晶度数据见表 1。

表 1 不同批号 F<sub>2314</sub> 的结晶度

Table 1 Crystalline of different lots F<sub>2314</sub> %

lot	9201	9315	9402	9911	9912	9914	9930	9936	9308
crystalline	0	3.06	1.11	4.37	5.00	3.81	6.60	4.25	10.93

表 1 的数据清楚地说明了不同批号的 F<sub>2314</sub> 样品的初始结晶度是有差异的,体现在溶解度等性质上也有差异。这是因为聚合物结晶的形成受结晶过程中所经历的热历史不同影响,因此结晶也有很多种,一种是聚合物淬火过冷度不同时形成的,另一种是材料制成后在放置过程中形成的,或者是由于材料所处环境变化,聚合物发生热力学结构重组而形成的。因此我们在研究它的结晶变化规律时,必须首先明确该批号样品的原始结晶状态,与处理后的数据对比才有意义。

为了进一步说明 F<sub>2314</sub> 结晶的形成原因,我们采用调制式 DSC (MDSC) 对 6 个批号的 F<sub>2314</sub> 进行了分析。6 个批号的热流量曲线基本相同,图 1 是用 MDSC 测试批号为 9912 批的 F<sub>2314</sub> 样品的热流信号,总热流量中熔融吸收峰下的热焓为 2.153 J·g<sup>-1</sup>,其中有 1.798 J·g<sup>-1</sup> 是归属于不可逆热焓,两者的差值只有 0.355 J·g<sup>-1</sup> (结晶度为 0.8%),说明该批号试样的固有结晶很少。DSC 熔融吸收峰下的面积与 MDSC 的总热流相当,同时在一批的 F<sub>2314</sub> 的 DMA 图谱中发现该批样品有明显的次级转变,表明该样品表现出来的熔融吸收主要是由于热焓松弛和冷结晶带来的<sup>[5,6]</sup>。

### 3.3 短时间低于 T<sub>m</sub> 温度下热处理对 F<sub>2314</sub> 结晶性能的影响

为了考察短时间热处理过程中 F<sub>2314</sub> 的结晶生长,随机选用了批号为 9914 的 F<sub>2314</sub>,未经处理时的熔融热焓为 1.640 J·g<sup>-1</sup>,峰值温度为 94.5 °C。将其熔融退火后,在不同的温度恒温处理 5~54 h,用 DSC 测试其热处理不同温度和时间后的 DSC 熔融吸收峰下的面

积,如表 2 所示。可以看到,50 °C 等温结晶时,因为温度较低,粘度较大,链段的活动能力较低,结晶的生长速度取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度,因此结晶生长呈现缓慢持续增长的趋势。60~80 °C 等温结晶因温度较高,聚合物分子链的活动能力增加,在结晶有序增长的同时也有链的松弛竞争,因此结晶有上升下降的反复。90 °C 等温结晶时已经接近 F<sub>2314</sub> 的熔融温度,链的活动性很高,分子热运动剧烈,晶核不易形成,或生成的晶核不稳定,容易被热运动破坏,因此结晶生长相当缓慢。总的来说,随着时间延长和温度的升高,结晶呈增长趋势,80 °C 退火 24 h 得到了最大的熔融热焓,也就是最大的结晶度,该温度约等于 0.85 T<sub>m</sub>。由此也再次说明 F<sub>2314</sub> 制备时经历的热过程会影响样品的结晶度,这也是不同批号 F<sub>2314</sub> 样品结晶度差异的一个来源。

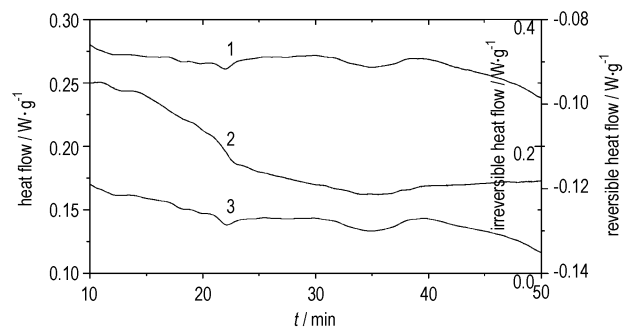


图 1 MDSC 谱图(9912 批)

1—不可逆热流量, 2—可逆热流量, 3—热流量

Fig. 1 MDSC curves of lot 9912

1—irreversible heat flow, 2—reversible heat flow, 3—heat flow

表 2 不同温度下等温结晶一定时间后的热焓变化

Table 2 Change of enthalpy after isothermal crystallized at different temperatures J·g<sup>-1</sup>

50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
0.981(5 h)	1.729(14 h)	1.62(7 h)	1.607(6 h)	0.802(2 h)
1.311(24 h)	1.24(18 h)	1.266(24 h)	1.235(8 h)	0.990(7 h)
1.714(30 h)	1.646(24 h)	1.352(34 h)	1.942(24 h)	1.135(24 h)
1.733(54 h)	1.785(34 h)	1.762(54 h)	1.943(54 h)	1.364(54 h)

Note: data in the bracket is the time of isothermal crystalline.

### 3.4 F<sub>2314</sub> 长时间老化后的结晶度变化

用 DSC 测试了 F<sub>2314</sub> 9308 批粘结剂在 55 °C 和 65 °C 老化 1 年后的热流量变化曲线,及与常温贮存样品的对比,结果见表 3。由表 3 可知老化温度越高,在同样的时间周期里结晶度增加也越大。

表 3 9308 批  $F_{2314}$  老化 1 年前后结晶熔融热焓与结晶度变化  
Table 3 Change of crystalline and melting enthalpy of lot 9308 before and after one year aging

aging temperature / $^{\circ}\text{C}$	enthalpy melting / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	crystalline /%	growth rate of crystalline/%
20	4.7	10.93	0
55	5.13	11.93	9.1
65	6.91	16.07	43

表 4 是 9936 批  $F_{2314}$  在不同温度和湿度条件下老化不同时间后的结晶度变化。从该表可看出,结晶度随着时间延长和温度的升高而增加。在同样的老化时间下,湿度对结晶度的增加影响更大,45  $^{\circ}\text{C}$ /65% RH 老化的样品结晶度增加大于 45  $^{\circ}\text{C}$  老化的样品,20  $^{\circ}\text{C}$ /99% RH 老化 3 个月的样品结晶度增加大于 45  $^{\circ}\text{C}$ /65% RH 老化 3 个月的样品。这说明  $F_{2314}$  老化后结晶度上升的原因可能是吸收水分后引起的链降解。

表 4 9936 批  $F_{2314}$  老化前后的结晶度对比  
Table 4 Comparison of crystalline of lot 9936 before and after aging

aging time /month	20 $^{\circ}\text{C}$ /99% RH	45 $^{\circ}\text{C}$	55 $^{\circ}\text{C}$	75 $^{\circ}\text{C}$	45 $^{\circ}\text{C}$ /65% RH
3	5.34	4.40	4.60	7.28	4.95
6	6.81	4.53	4.74	7.63	5.34
9	7.25	4.88	4.88	8.00	6.32

Note: melting enthalpy of  $F_{2314}$  of lot 9936 before aging is  $1.83 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  i. e. crystalline is 4.25%.

对比两个不同批号样品老化后结晶度的变化还可以看出,样品的初始结晶度不同,老化时结晶度的增长速率也有所不同。初始结晶度大的(如 9308 批)在老化过程中的增长速率比初始结晶度小的(如 9936 批)小,表明用结晶度来评价  $F_{2314}$  的老化一定要明确其初始结晶状态。

恒温老化相当于等温结晶过程,但样品未经消除热历史,因此结晶会在原有结晶有序的基础上继续发展,增长的速率比从完全非晶开始要慢,而且这个过程还伴随着较大的分子量下降。比较老化前后  $F_{2314}$  的分子量,发现老化后  $F_{2314}$  的分子量有不同程度的下降(以 9936 批为例,老化前的数均分子量为  $4.22 \times 10^5$ ,75  $^{\circ}\text{C}$  老化 3 个月下降为  $3.20 \times 10^5$ ,老化 6 个月变成  $3.06 \times 10^5$ ),下降的程度与结晶度的上升有对应关系,结晶度增加越大,分子量下降也越大,其中数均分子量下降与结晶度的上升一致,说明老化过程结晶的增长主要是部分分子链断裂重排发生降解的结果,因为数均分子量代表了分子量中低分子量组分的多少<sup>[8]</sup>。

这与短时间等温热处理时熔融退火后在一定温度下等温结晶的过程有所不同,后者主要是分子链折叠从无序到有序排列的过程,基本不发生分子量的变化。两种过程的热动力学过程也是有差异的,结晶生长的机理也应该是不同的。

## 4 结 论

不同批次  $F_{2314}$  的初始结晶度不同,MDSC 的结果表明 DSC 图谱所显示的结晶是由于热焓松弛或冷结晶形成的;等温结晶受结晶温度影响,结晶生长速度不同,能够得到的最大结晶度也有不同,最大结晶温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ ,约等于  $0.85 T_m$ ;较长时间老化过程中  $F_{2314}$  结晶度逐渐增大,同时分子量下降,说明该过程中  $F_{2314}$  发生了降解,其结晶增长机理与等温结晶过程的结晶生长机理可能有所不同;老化温度越高,同样时间内结晶度增加也越大;湿气老化对  $F_{2314}$  结晶度增长的影响大于单一温度老化,表明老化过程中  $F_{2314}$  结晶度上升的主要原因可能是吸收水分后引起的链降解;初始结晶度不同的  $F_{2314}$ ,在同样的老化过程中结晶度的增长速率也不同。

致谢:对于沈永兴、夏敬琼完成的 DSC 测试及何芳协助完成的样品准备等工作,作者在此深表谢意!

## 参考文献:

- [1] Cady W E, Caley L E. Properties of kel F-800 Polymer[R]. UCRL-52300.
- [2] Hoffman D M, Matthews F M, Pruneda C O. Dynamic mechanical and thermal analysis of crystallinity development in Kel-F 800 and TATB/Kel-F 800 plastic bonded explosives: Part 1, Kel-F 800[R]. UCRL-98560-PT. 1.
- [3] Murthy N S, Khanna Y P, Signorelli A J. Crystallinities of poly(chlorotrifluoroethylene) and its copolymers by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and density measurements[J]. *Polymer Engineering and Science* 1994,34(16): 1254 - 1259.
- [4] 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.  
FU Hai-tao, CHEN Wei, YU Ying, et al. Crystallization behavior of the copoly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoro ethylene) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*,2004,25(10):1958 - 1961.
- [5] 刘振海,崑山立子. 分析化学手册第八分册热分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 刘振海,崑山立子,陈学思. 聚合物量热测定[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [7] Hoffman J D, Weeks J J. Rate of spherulitic crystallization with chain folds in polytrifluoroethylene[J]. *J Chem Phys*, 1962, 37: 1723 - 1741.
- [8] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学[M]. 北京:科学出版社,2001.

(下转 237 页)

从图1中TG和DTG的曲线关系可以看出,HPAM、瓜尔胶和CMCNa制成的凝胶样品均有三次热失重加速阶段,只不过瓜尔胶作为凝胶剂制得的样品第三次加速不明显;从图1中还可以看出,当凝胶样品的剩余质量均为40%时,对应的温度分别为:HPAM制成的凝胶样品为220℃,瓜尔胶制成的凝胶样品为98℃,CMCNa制成的凝胶样品为204℃,这说明HPAM作为凝胶剂制成样品的热稳定性远远高于瓜尔胶和CMCNa制成凝胶样品的热稳定性,也就是说以瓜尔胶作为凝胶剂的样品最易分解,CMCNa制备的凝胶样品稍稳定,HPAM制备的凝胶样品最稳定。

#### 4 结论

(1) HPAM、瓜尔胶、CMCNa均适于作为硝酸肼-水合肼双元体系的凝胶剂,且以HPAM效果最佳。

(2) 对于配比范围在60:40到70:30之间的硝酸肼-水合肼体系,各凝胶剂适宜的加入量分别为:HPAM 0.8%,瓜尔胶 1.2%,CMCNa 1.8%。

(3) 三种凝胶剂制备得到的凝胶样品的吸水率均在8%~14%之间。

(4) TG分析结果表明,凝胶样品的热失重速率为HPAM凝胶样品 < CMCNa凝胶样品 < 瓜尔胶凝胶样品,热稳定性顺序则为HPAM凝胶样品 > CMCNa凝胶样品 > 瓜尔胶凝胶样品。

#### 参考文献:

- [1] Manelis G B. Possible ways to develop solid propellants for ecological safety[J]. *Hanneng Cailiao*, 1995, 3(2): 9-12.
- [2] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. The military mixed explosive[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.
- [3] Ciaramitaro. High density gel explosive[P]. USP 4 637 848.
- [4] Trocino. Method of combining liquid explosive composition for field operations[P]. USP 4 634 480.
- [5] 蔡晟, 王泽山. 聚丙烯酰胺凝胶过程的影响因素[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 61-63.  
CAI Sheng, WANG Ze-shan. The influence during gelation of HPAM[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 61-63.

## Gelation of Hydrazine Nitrate-hydrazine Hydrate Double Components

LI Jin-hua, JIN Shao-hua, SHI Yan-shan

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The gelation of hydrazine nitrate-hydrazine hydrate double components is studied. Sorts of gelling agents and the appropriate addition of gelling agents for the system in which the ratio of hydrazine nitrate and hydrazine hydrate is from 60:40 to 70:30 are given; HPAM 0.8%, guar gum 1.2%, CMCNa 1.8%. The ratio of absorbing moisture and TG analysis of gelled samples are tested.

**Key words:** physical chemistry; hydrazine nitrate; hydrazine hydrate; gelation; viscosity

(上接 234 页)

## Crystalline and Its Growth of F<sub>2314</sub>

CHENG Ke-mei, SHU Yuan-jie, ZHOU Jian-hua, HAO Ying, ZUO Yu-fen

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Initial crystalline and crystalline change under isothermal crystallization and various aging conditions are studied by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Modulated DSC (MDSC). The initial crystalline is very small from our experiments and crystalline tested by DSC results from thermal relaxation and subcooling crystallization. Isothermal crystallization rate at 80℃ is the fastest, which is about the 0.85 T<sub>m</sub> (melting temperature); crystalline of F<sub>2314</sub> increases while aging at different conditions, longer time and high temperature will result in more crystalline.

**Key words:** polymer chemistry; fluoro rubber F<sub>2314</sub>; crystalline; isothermal crystallization; aging