

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.005

蒙脱土诱导聚偏氟乙烯极性相的形成及其结晶过程

刘刚¹, 肖立华¹, 付超²

(1. 中航工业第一飞机设计研究院标准材料研究所, 西安 710089; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 用溶液共混法制备了聚偏氟乙烯/蒙脱土(PVDF/MMT)纳米复合薄膜, 用红外光谱法和差示扫描量热法表征了其结晶构象和结晶度, 结果表明 MMT 的加入能够有效诱导 PVDF 的极性相形成。用扫描电子显微镜观察了薄膜中 MMT 的分散情况, 当 MMT 含量为 0.5% 时, MMT 在 PVDF 基体中以少量晶片层的复合体或单个片层的剥离形式存在, 而 MMT 含量为 1% 时, MMT 在基体中大部分以较大的团聚体形式存在。MMT 的片层表面与 PVDF 分子链之间的离子-偶极子相互作用诱导了其极性相产生, 因此 MMT 片层与 PVDF 基体接触面积较大时, 极性相含量更高。用偏光显微镜原位观察复合薄膜的等温结晶过程, 发现 MMT 分散情况较好时 α 相晶体的成核和生长受到抑制, 而 γ 相晶体的成核和生长受到促进。

关键词: 纳米复合材料; 聚偏氟乙烯; 蒙脱土; 极性相; 诱导作用; 结晶速率

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0023-05

Induction Effect of Montmorillonite on Polar Phase of Poly(vinylidene fluoride) and Crystallization Process

Liu Gang¹, Xiao Lihua¹, Fu Chao²

(1. First Aircraft Design and Research Institute of AVIC, Xi'an 710089, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The organic poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite (PVDF/MMT) nanocomposite film was prepared by solution blending. The content of polar phase and crystallinity were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry respectively. The results showed that MMT could effectively induce the polar phase of PVDF. The dispersity of MMT was examined by scanning electron microscopy. The MMT almost existed in form of few platelets complex and exfoliation of single platelet at concentration of 0.5%, whereas agglomerates with large size at 1%. The polar phase was induced by ion-dipole interaction between MMT platelets surface and PVDF chains. Larger contact area between MMT surface and PVDF chains resulted in more polar phase. The isothermal crystallization process was observed by polarization optical microscopy. The MMT with better dispersion suppressed the nucleation and growth of α phase and promoted the γ phase.

Keywords: nanocomposite; poly(vinylidene fluoride); montmorillonite; polar phase; induction; crystallization rate

聚偏氟乙烯(PVDF)是目前已知的压电性能最为优良的一类高分子材料^[1], 它的压电性能由分子内偶极矩指向同一方向的 β 相(TTT)所体现, α 相(TG^+TG^-)的临近的偶极矩反方向排列, 无压电性, γ 相($T_3G^+T_3G^-$)的极性介于两者之间, 显示一定的压电性能^[2]。然而一般的结晶条件所指引的热力学路径会获得热力学稳定的 α 相, 形成 β 和 γ 构象所需要的分子势能较高^[3], 因此降低形成 β 和 γ 分子构象所需的能量能够有效提高 PVDF 的极性相含量, 目前主要的方法是添加能够诱导极性相形成的纳米粒子, 包括纳米陶瓷粒子^[4]、纳米层状硅酸盐^[5]、纳米金属粒子^[6]、碳纳米管^[7]、石墨烯^[8]等, 其中纳米层状硅酸盐具有天然的纳米片层结构, 化学性质稳定, 容易获得, 因此广泛应用于制备聚合物

纳米复合材料。

PVDF 分子链与较大表面积的纳米晶片表面之间的相互作用能够诱导 PVDF 极性相形成, 因此 PVDF/纳米层状硅酸盐复合材料获得极性相的关键是使高分子链插入纳米晶片内形成插层结构^[9]。获得插层结构的方法有原位插层法、溶液插层法、熔融插层法, 其中溶液插层法操作简单且容易获得均匀的插层结构^[10]。笔者利用溶液插层法制备了 PVDF/蒙脱土(MMT)纳米复合薄膜并研究了 PVDF 的结晶行为, 进而探讨了 MMT 纳米片晶结构对 PVDF 极性相的诱导机理, 这对于提高 PVDF

联系人: 刘刚, 高级工程师, 主要从事材料性能检测和改性研究

收稿日期: 2017-07-09

压电性能具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDF: KF-1000, 日本吴羽公司;

有机改性的 MMT: KSF, 比表面积 $20 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 阿拉丁试剂公司;

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF): 纯度 99.5%, 北京化工试剂厂。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VERTEX 70 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): XL-30 型, 美国 FEI 公司;

热台偏光显微镜 (POM): 热台型号为 LTS 350 型, 厂家为英国 Linkam 公司; 显微镜型号为 DM2500 P 型, 厂家为德国 Leica 公司。

1.3 试样制备

分别将 5 mg 和 10 mg 的 MMT 分散在 10 mL DMF 中, 超声 2 h 后, 向此悬浮液中加入 1 g PVDF, 在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 下以 250 r/min 搅拌 1 h 使 PVDF 充分溶解, 获得三种 MMT 含量的 PVDF 溶液: 0%, 0.5%, 1%, 使用此溶液前超声 10 min。

将上述混合溶液均匀涂于经清洗的玻璃板上, 在 110°C 下蒸发溶剂 5 h, 在 190°C 下融化 10 min 后缓慢降至室温制得薄膜。

1.4 测试与表征

运用 POM 观测样品的结晶过程;

用场发射 SEM 对薄膜的形貌进行观察;

用 FTIR 仪对所获得薄膜的结晶构象进行表征, 根据朗伯-比尔定律, 由于 837 cm^{-1} 处的峰强度可能是 β 和 γ 相振动的重叠, 因此利用 α 相的特征峰 763 cm^{-1} 处的振动强度和 837 cm^{-1} 处的振动强度, 通过公式 (1) 计算出薄膜的极性相的相对含量 $F(p)$ 。

$$F(p) = \frac{A_p}{1.26A_\alpha + A_p} \quad (1)$$

式中: A_α 和 A_p 分别为 763 cm^{-1} 和 839 cm^{-1} 处的振动强度^[11]。

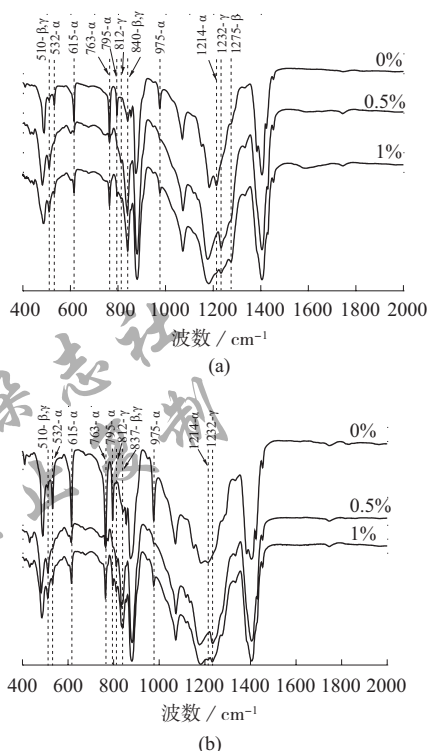
用 DSC 仪测试样品的一次升温曲线, 根据式 (2) 并利用 PVDF 的 α 相全部结晶时的熔融焓值 $\Delta H_{m\alpha}^* = 93.04 \text{ J/g}$, $\Delta H_{mp}^* = 103.4 \text{ J/g}$ 计算薄膜样品的结晶度 X_c 。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{x\Delta H_{m\alpha}^* + y\Delta H_{mp}^*} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 和 DSC 分析

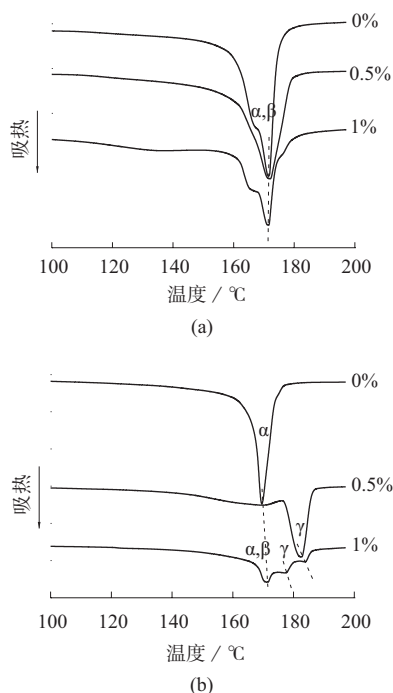
图 1、图 2 为不同 MMT 含量的溶液涂膜法制备的薄膜及在 190°C 熔融后重结晶的 FTIR 图谱和 DSC 曲线。



a—溶液涂膜法制备的薄膜; b—熔融后重结晶的薄膜

图 1 不同 MMT 含量的溶液涂膜法制备的薄膜的 FTIR 图谱

从图 1 可以看出, 纯 PVDF 在较高温度下溶液涂膜蒸发溶剂时, 获得很少量的极性相, 这是由于高温下极性溶剂对极性相的诱导作用很小^[12], 且高温下溶剂蒸发速率较快结晶速率较高, 易获得热力学稳定的 α 相^[13]。在溶液中加入 MMT 后极性相含量 $F(p)$ 升高, 且根据表 1 中的计算结果 MMT 含量为 0.5% 时 $F(p)$ 达到 89%, 说明在相同的结晶条件下加入 MMT 对 PVDF 的极性相的形成有促进作用。 α 和 β 相的熔点为 $169 \sim 173^\circ\text{C}$, 且难以明显的区分, γ 相的熔点比它们高很多, 为 $180 \sim 183^\circ\text{C}$, 能够明显与前两者区分^[14]。从 DSC 一次升温曲线中可以看出溶液涂膜获得的主要是 α 和 β 相, 基本无 γ 相形成, 当 MMT 含量为 0.5% 时, 样品的熔融峰形状为典型的 β 相晶体的熔融峰形状, 即比较宽的峰形。而在此结晶条件下不含 MMT 和含



a—溶液涂膜法制备的薄膜;b—熔融后重结晶的薄膜

图2 不同MMT含量的溶液涂膜法制备的薄膜的DSC曲线

表1 不同样品的 $F(p)$ 和 X_c

样品编号	结晶条件	$F(p)/\%$	$X_c/\%$
1	纯PVDF-溶液结晶	38	63
2	0.5% MMT-溶液结晶	69	55
3	1% MMT-溶液结晶	89	53
4	纯PVDF-溶液结晶-熔融重结晶	19	63
5	0.5% MMT-溶液结晶-熔融重结晶	63	54
6	1% MMT-溶液结晶-熔融重结晶	90	43

0.1% MMT的样品的主熔融峰上出现熔点较低的肩峰,这些熔点较低的晶体可能属于在此条件下结晶的 α 相晶体,由于较高的溶剂蒸发速率下,结晶速率较高, α 相晶体完善程度不高,因此熔点较低。

将上述薄膜在190℃下完全熔融后缓慢降温重结晶,样品的 $F(p)$ 基本保持不变,但根据DSC曲线,样品的熔点和熔融峰的面积发生了较大变化,纯PVDF溶液涂膜薄膜的熔融肩峰消失,符合结晶较为完全的典型 α 相PVDF的熔融峰形状,说明溶液涂膜后薄膜再升至熔点以上PVDF分子链完全松弛,在此情况下重结晶,PVDF分子构象会按照构象能较低的 α 构象旋转,且具有充足的松弛时间,最终以 α 相成核并生长,而且结晶过程充分,未出现低熔点的肩峰。而添加MMT后升至熔点以上后重结晶,MMT的存在限制了 α 相结晶,而促进了极性相的形成,这是由于在熔体状态下MMT的片层表面与PVDF分子链之间的离子-偶极子相

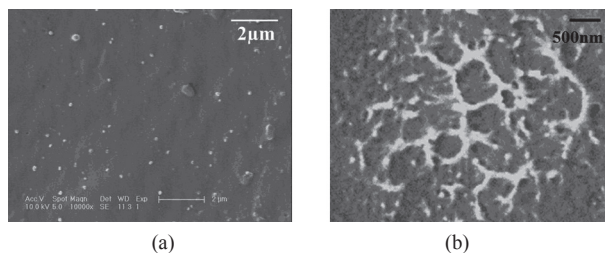
互作用,使分子链的构象旋转受到限制,降低了形成TTT构象的分子势能,从而PVDF分子链更易以TTT构象成核以及生长^[15]。

含0.5% MMT的PVDF薄膜经重结晶后基本全部以 γ 相结晶,如DSC曲线中只有182℃处的熔融峰,为典型的 γ 相晶体的熔融峰形状,在此结晶条件下结晶时间较长,分子链有足够的松弛时间,而且在温度较高时,分子链很容易发生构象旋转,因此出现较多的 TG^+TG^- 构象缺陷,因此获得的是 γ 相。而含1% MMT的薄膜重结晶后仍含有一定量的 α 相,且出现了177℃处的熔融峰,这可能属于结晶较不完全的 γ 相,出现上述现象的原因可能是MMT在PVDF基体中分散情况不同导致的,含0.5% MMT的样品MMT在PVDF基体中分散程度较高,因而与PVDF分子链的接触面积较大,因此相互作用面积较大,从而获得更多的极性相,这也进一步说明了MMT对PVDF极性相的诱导作用。

添加MMT后PVDF薄膜的结晶度降低,部分未分散均匀的MMT较大团聚体阻碍了 α 相结晶且没有起到诱导极性相结晶的作用,因此结晶度降低。含0.5% MMT的薄膜结晶度略高于1% MMT的薄膜,这是由于分散程度较高的MMT作为极性相的成核点促进了极性相结晶,因而结晶度较高,这说明MMT的分散程度既影响着PVDF极性相的含量也对结晶度有一定影响。

2.2 SEM分析

MMT在PVDF基体中可能有以下几种存在形式:尺寸较大的团聚体、尺寸较小的团聚体、少量晶片层的复合体、单个片层的剥离,这些分散形式与聚合物基体总的接触面积的大小决定极性相的含量。图3为含1%和0.5% MMT的薄膜经熔融重结晶后的SEM照片。由图3可看出,含1%的MMT的薄膜中MMT大部分以较大的团聚体形式存在,而含0.5% MMT时,当MMT分散在DMF中进行超



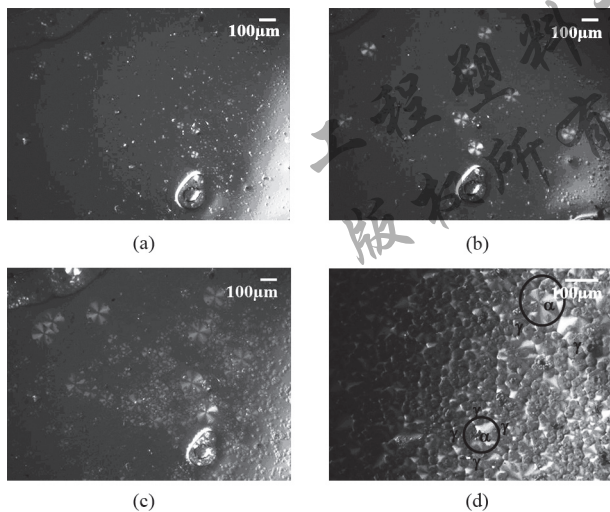
MMT含量:a—1%;b—0.5%

图3 含1%和0.5% MMT的薄膜经熔融重结晶后的SEM照片

声处理,相同的溶液体积中,较少量的 MMT 更易获得超声的能量而发生片层的剥离和分散, MMT 大部分以少量片层的复合体或者单个片层的剥离形式存在,因此提供了更多的 MMT 与 PVDF 基体的接触面积,因此作为极性相的成核点,促进了极性相的形成。

2.3 POM 结晶过程分析

偏光显微镜可以原位观察 PVDF 的结晶过程,图 4 为含 1% MMT 的 PVDF 薄膜 210℃ 熔融后在 160℃ 等温结晶不同时间的 POM 照片。从图 4 可看出,具有明显十字消光和环带结构的 α 相球晶首先出现(图 4a),随后在其周围出现小的 γ 相球晶(图 4c),它生长在 α 相大球晶之上(图 4d),表面比较粗糙无环带结构。图 5 为含 1% MMT 的 PVDF 薄膜在 170℃ 熔融后的 POM 照片。当将样品升温至 170℃ 时, α 相的大球晶融化消失,而其周围的小球晶在此温度并未融化,说明了其为具有较高熔点的 γ 相晶体。



结晶时间: a—8 min; b—13 min; c—20 min; d—60 min

图 4 含 1% MMT 的 PVDF 薄膜等温结晶不同时间的 POM 照片

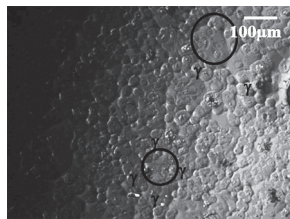


图 5 含 1% MMT 的 PVDF 薄膜在 170℃ 融化后的 POM 照片

根据对 PVDF/MMT 复合薄膜 160℃ 等温结晶过程的 POM 原位观察,获得不同 MMT 含量 PVDF 薄膜的 α 和 γ 相球晶生长速率曲线,如图 6 所示。

含 0% 和 1% MMT 的样品 α 相晶体基本上在相同的结晶时间出现,且球晶生长速率相同,即曲线斜率相同,这说明当 MMT 在 PVDF 基体中分散情况较差时,即以较大团聚体形式存在时对 α 相的结晶速率基本无影响, α 相仍保持其原有的结晶行为,而含 0.5% MMT 时,此时 MMT 在 PVDF 基体中分散情况较好, γ 相成核诱导时间稍增加,且球晶生长速率降低,说明少数晶片层的复合体和单个片层的剥离形式对 γ 相的成核和生长有一定的抑制作用,影响其结晶过程。

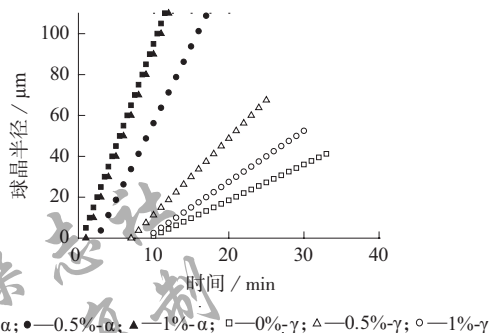


图 6 不同 MMT 含量薄膜等温结晶时 α 和 γ 相的球晶生长速率

γ 相的结晶速率也受到上述因素影响,纯 PVDF 样品在 160~165℃ 以上温度结晶时在结晶过程后期会出现 γ 相晶体,生长速率很低,加入 MMT 后, γ 相的生长速率升高,含 0.5% MMT 比 1% MMT 的 γ 相生长速率高,且较早出现 γ 相晶体,说明 MMT 诱导了 PVDF 以 γ 相结晶,且 MMT 分散情况较好的样品对 γ 相的诱导作用更佳。

3 结论

(1) 用溶液共混法制备了 PVDF/MMT 纳米复合薄膜, MMT 能够有效诱导 PVDF 极性相形成。

(2) 当 MMT 含量较低时分散情况较好,如 0.5% MMT 在 PVDF 基体中以少量晶片层的复合体或单个片层的剥离形式存在,而 MMT 含量较高时分散情况较差,如 1% MMT 在基体中大部分以较大的团聚体形式存在。

(3) MMT 分散情况较好时 α 相晶体的成核和生长受到抑制,而 γ 相的成核和生长受到促进。

参考文献

- [1] 胡南,刘雪宁,杨治中. 聚合物压电智能材料研究新进展[J]. 高分子通报,2004,5:75-81.
Hu Nan, Liuxue Ning, Yang Zhizhong. Polymer piezoelectric smart materials research new progress[J]. Polymer Bulletin, 2004, 5:75-81.
- [2] Hasegawa R, Takahashi Y, Chatani Y, et al. Crystal structures of

- three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Polymer Journal*, 1972, 3:600–610.
- [3] He Xujiang, Yao Kui. Crystallization mechanism and piezoelectric properties of solution-derived ferroelectric poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89:112909–1–12909–3.
- [4] Thakur P, Kool A, Bagchi B. Effect of in situ synthesized Fe_2O_3 and Co_3O_4 nanoparticles on electroactive β phase crystallization and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17:1 368–1 378.
- [5] Thakur P, Kool A, Bagchi B. Enhancement of β phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite / halloysite modified poly(vinylidene fluoride) thin films[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99:149–159.
- [6] Dipankar M, Karsten H, Dieter S. The electroactive β -phase formation in poly(vinylidene fluoride) by gold nanoparticles doping[J]. *Materials Letters*, 2012, 73:123–125.
- [7] Swarup M, Arun K N. Piezoelectric β polymorph in poly(vinylidene fluoride)—Functionalized multiwalled carbon nanotube nanocomposite films[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111:14 670–14 680.
- [8] Maya S, Giridhar M, Suryasarathi B. Contrasting effects of graphene oxide and poly(ethylenimine) on the polymorphism in poly(vinylidene fluoride)[J]. *Crystal Growth Design*, 2015, 15:3 345–3 355.
- [9] 洪浩群, 何慧, 丁超, 等. 聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料的结构与性能 [J]. *材料研究学报*, 2006, 2(20):197–202.
- Hong Haoqun, He Hui, Ding Chao, et al. Effect of compound organification of montmorillonite on the structure and properties of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, 2(20):197–202.
- [10] 张起, 李笃信, 赖登旺, 等. 聚酰亚胺 / 绢云母复合材料的制备及表征 [J]. *高分子学报*, 2014, 3:370–377.
- Zhang Qi, Li Duxin, Lai Dengwang, et al. Preparation and characterization of polyimide / sericite mica composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014, 3:370–377.
- [11] Rinaldo C, Marcelo C. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1994, 32(5):859–870.
- [12] Salimi A, Yousefi A A. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF Solution-Cast Films[J]. *Polymer Physics*, 2004, 42:3 487–3 495.
- [13] Pedro M, Carlos M C, Maria B. On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) β -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(8):2 807–2 811.
- [14] Martins P, Lopes A C, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4):683–706.
- [15] Ramasundaram S, Yoon S, Kim K J. Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride) / organically modified silicate nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2008, 46:2 173–2 187.

(上接第 22 页)

- Zhu Baolin. Curing and friction property of CE / TiO_2 composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(6):94–98.
- [6] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯树脂基复合材料的研究 III : 耐热、摩擦与介电性能测试 [J]. *热固性树脂*, 2016, 32(2):9–16.
- Zhu Baolin. Preparation and performance characterization of Nd-dope anatase titanium dioxide / cyanate ester composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2016, 32(2):9–16.
- [7] 王君龙, 祝保林. 多步接枝改性锐钛矿型 TiO_2 的制备及其在 CE 中分散性 [J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(3):117–118.
- Wang Junlong, Zhu Baolin. Preparation of multistep graft modified anatase TiO_2 and its dispersion in cyanate ester resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(3):117–118.
- [8] 郭奕强. 稀土掺杂改性塑料的研究 [D]. 福州: 福建师范大学, 2011.
- Guo Yiqiang. Research on rare earth doping and modifying plastic[D]. Fuzhou:Fujian Normal University, 2011.
- [9] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯树脂复合材料的研究 I : 复合粒子的合成及结构表征 [J]. *热固性树脂*, 2014, 29(6):6–11.
- Zhu Baolin. Study of Nd doped anatase nano TiO_2 / cyanate ester composite I : Synthesis and structure characterization of compound particles[J]. *Thermosetting Resin*, 2014, 29(6):6–11.
- [10] 孔文晓, 刘渝, 张凯, 等. 纳米微粒改性聚甲基丙烯酸甲酯的研究进展 [J]. *上海塑料*, 2014(2):1–6.
- Kong Wenxiao, Liu Yu, Zhang Kai, et al. Research progress of PMMA modified by nanoparticles[J]. *Shanghai Plastics*, 2014(2):1–6.
- [11] 祝保林. 氰酸酯树脂性能研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- Zhu Baolin. The study on properties of cyanate ester resin[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [12] 祝保林. 氰酸酯树脂应用研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- Zhu Baolin. Cyanate ester resin application research[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [13] 高静雅, 候发秋, 卿宁. 有机硅 / 纳米 SiO_2 改性核壳型丙烯酸酯乳液的研究 [J]. *材料导报*, 2015, 29(6):68–72.
- Gao Jingya, Hou Faqiu, Qing Ning. Study on core-shell acrylate emulsion modified by organic silicon / nano- SiO_2 [J]. *Materials Review*, 2015, 29(6):68–72.