

太阳能电池封装用 PVDF/PMMA 共混薄膜的表面形态及组成研究

朱天戈 苑会林 赵 薇 王 婧 冯 刚

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室,北京 100029)

摘要 将聚偏氟乙烯(PVDF)粉末与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)颗粒物理共混后采用熔融挤出的方法制备成共混薄膜。通过差示扫描量热、X射线衍射、原子力显微镜和X射线光电子能谱等方法研究了PVDF/PMMA共混薄膜表面一定范围内的形态和组成。研究发现,PVDF与PMMA具有良好的相容性,两者间的相互作用阻碍了PVDF在共混体系中的结晶,并通过红外吸收光谱证明了类氢键的存在。PVDF在共混体系中可以发生明显的表面富集现象,表面自由能低的PVDF在表面相的含量大于体相。

关键词 聚偏氟乙烯 聚甲基丙烯酸甲酯 表面组成 结构

太阳能电池是将太阳光能直接转变为直流电能的阳光发电装置,是具有环保效益、经济效益和可持续发展的清洁能源。我国财政部于2009年4月发布的《太阳能光电建筑应用示范项目申报指南》中指出,今后将对3类太阳能光电建筑应用示范项目进行补贴,最高标准为20元/瓦,由此再次推动了国内太阳能电池的生产和应用。目前国内太阳能电池已成为世界最大的太阳能应用市场。

太阳能电池组件是由高转换效率的单片太阳能转换硅晶片、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)胶膜、高铁钢化玻璃和由氟塑料膜、聚酯膜复合而成的背膜组成。这些元件在真空中加热层压成为一个整体,最后经安装防腐铝合金边框和接线盒,成为太阳能电池组件成品。

太阳能电池组件中唯一依靠进口的就是背膜中的氟塑料膜,本研究的主要目标是研究太阳能电池所用背膜中氟塑料膜与其它薄膜或组件的粘接问题。解决了该问题之后才能将国产化的氟塑料膜应用于太阳能电池背膜,才能使太阳能电池背膜原材料国产化,并且使太阳能电池的材料成本大幅度下降。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种坚韧的热塑性工程塑料,具有很低的表面自由能,并且还有不粘尘、不吸水、高绝缘强度、高阻隔氧气等气体、耐臭氧、耐自然老化等优点,可应用于太阳能电池封装用背膜。但是由于在应用于太阳能电池背膜时需要与E/VAC、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等聚合物材料膜片进行热压粘合,如果PVDF薄膜表面不做表面处理,很难有粘结强度。目前一般都采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)来共混改性PVDF^[1],以提高PVDF

薄膜的表面自由能,增加其与其它基材的粘结强度。在多组分的聚合物共混体系中,当各组分的表面自由能差别较大时,将可能发生表面富集现象,共混物中自由能较低的组分在表面相中的比例会高于体相,以降低共混体系与空气接触的表面的自由能。PVDF与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、丙烯酸酯类等聚合物存在着类氢键,所以有较好的相容性。但是在制作的PVDF/PMMA薄膜的表面性能上,PVDF显现出了明显的表面富集现象。笔者重点研究PVDF与PMMA二元共混体系的表面形态及组成,对于PVDF/PMMA薄膜的生产和使用具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDF粉末:熔点144℃,热分解温度在320℃以上,熔体流动速率(MFR)为4 g/10 min(230℃,12.5 kg),法国阿托菲纳公司;

PMMA:牌号CM205,MFR为12.5 g/10 min(230℃,3.8 kg),台湾奇美公司。

1.2 主要设备、仪器

单螺杆挤出机:BRABENDER PLD-651型,30,L/D=25,德国Melchers公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204 F1型,德国Netzsch公司;

X射线衍射(XRD)仪:RIGAKU型,D/MAX2500VB2+/PC,日本Rigaku公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB250型,美国Thermo公司;

原子力显微镜 (AFM): EX-1 型, 英国 Metrology Group 公司;

傅立叶红外吸收光谱 (FTIR) 仪: TENSOR 27 型, 德国 Bruker 公司;

接触角分析仪: JC2000C1 型, 上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PVDF 和 PMMA 按照不同质量比共混, 由单螺杆挤出机在 170 ~220℃造粒, 然后在 190 ~240℃挤出流延成厚度约 100 μm 的薄膜。

1.4 性能测试

DSC: 设定起始温度为 30℃, 终止温度为 300℃, 升温速率为 10℃/min。

XRD: 将薄膜置于管压和管流分别为 40 kV 和 200 mA 的条件下, 选用 CuKα 射线 (λ = 0.154 2 nm), 在 2θ = 5° ~50° 范围内读取数据, 研究 PVDF 的结晶结构。

薄膜表面组成分析: 利用 XPS 仪研究薄膜表面 10 nm 范围内的原子组成。

薄膜表面形貌分析: 利用 AFM 研究薄膜表面形态, 扫描范围为 1 μm。

FTIR 分析: 扫描薄膜表面基团。

亲水性测试: 薄膜表面与蒸馏水的接触角由接触角分析仪测得, 每个样品至少取 5 个读数, 偏差不得超过 3° ~5°。

2 结果与讨论

2.1 热分析

聚合物间的共混相容性是由不同组分间的无定形链段来决定的。对于部分结晶的聚合物来说, 只有无定形链段才对共混物的相容性有贡献。因此, 可以用熔点的减少值来估计共混物两组分间的作用参数^[2-5]:

$$T_m^0 - T_m = -T_m^0 \frac{BV_{2u}}{\Delta H_{2u}} \Phi_1^2 \quad (1)$$

式中: 脚标 1 和 2——不可结晶的和可结晶的组分;

T_m^0 ——纯组分 2 的熔点;

T_m ——共混物的熔点;

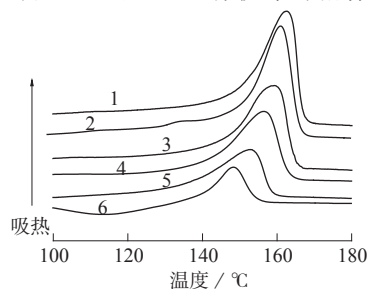
B ——共混物两组分间的作用参数;

Φ_1 ——组分 1 在共混物中的体积分数;

$\frac{\Delta H_{2u}}{V_{2u}}$ ——组分 2 单位体积的熔融焓, 对纯

PVDF 来说, ΔH_{2u} 和 V_{2u} 分别是 6 698 J/mol 和 36.4 cm³/mol。

图 1 为不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 DSC 曲线。由图 1 看出, 当 PVDF 与 PMMA 共混时, 其熔点随着 PMMA 的含量增多而降低。同样可以观察到熔融焓(峰的面积)随着 PMMA 含量增加而降低。根据式 (1), 由于 $T_m^0 - T_m > 0$, 参数 B 永远是负值, 这说明 PVDF、PMMA 有较好的相容性。



1—100/0; 2—90/10; 3—80/20; 4—70/30; 5—60/40; 6—50/50

图 1 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 DSC 曲线

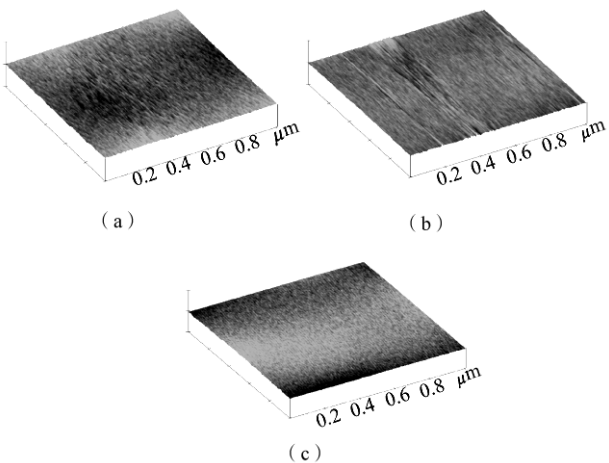
从图 1 还可以看出, 纯 PVDF 的起始熔融温度为 155℃, 熔融吸热结束温度为 165℃, 熔融吸热的范围为 10℃。而随着 PMMA 的加入, 当 PMMA 质量分数为 20% 时, 熔融起始温度降低到 140℃, 而熔融吸热结束温度仍然为 165℃, 熔融吸热的范围增大了; 当 PMMA 质量分数超过 30% 时, 熔融起始温度降低到 140℃ 以下, 而熔融吸热结束温度为 162℃, 吸热峰的面积变小, 随着 PMMA 含量的增多, 熔融起始温度下降的趋势更加明显。

同时从图 1 中可以看出, 当 PMMA 质量分数为 20% 时的 DSC 曲线与纯 PVDF 的曲线熔融峰面积相差不大, 说明当 PMMA 质量分数为 20% 时对 PVDF 的结晶度影响不大; 而当 PMMA 的质量分数高于 30% 时, 熔融峰的面积逐渐减小。造成这种现象的原因一方面是体系中 PVDF 含量的减少, 另一个方面应该是大量 PMMA 的加入, PMMA 的基团与 PVDF 的基团相互作用, 破坏了部分 PVDF 的结晶能力。

2.2 表面形貌

由于把 AFM 的扫描范围设定在 1 μm, 小于单晶的尺寸, 因此可以观察到晶体结构。尽管图像形成的原因比较复杂, 但仍可用来区分材料的不同相态结构。图 2 为不同质量比的 PVDF/PMMA 共混薄膜表面的 AFM 照片。

如图 2 所示, 在纯 PVDF 薄膜照片中, 在亮色区域及暗色区域边缘可以明显观察到取向的条纹。明暗变化的部分除了是由于膜表面高低不平的原因外, 明亮的部分应该是由 PVDF 中规则的折叠链段



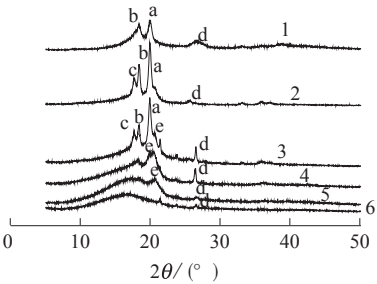
a—纯 PVDF; b—PVDF/PMMA = 90/10; c—PVDF/PMMA = 20/80

图2 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混薄膜表面的 AFM 照片

产生的,属长程有序结构部分;而较暗的部分应该是由 PVDF 中的无规缠绕链段所产生的。而在 PVDF/PMMA = 20/80 时,可以明显看到共混薄膜与纯 PVDF 相比,这种有序的结构明显减少,这是因为随着 PMMA 的加入,共混薄膜的表面相的结晶度明显下降。

2.3 XRD 谱图

PVDF 属于多晶相聚合物,即存在 α β 和 γ 三种不同的晶相^[6-9]。图 3 为不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 XRD 谱图。图 3 中位于 c、b、a 点 $2\theta = 17.8^\circ$ 、 18.2° 和 20.0° 的结晶衍射峰分别为 PVDF 的 α 晶相的 (100)、(020) 和 (110) 面衍射;而位于 e 点 $2\theta = 20.26^\circ$ 的结晶衍射峰则为 β 晶相的 (110) 和 (200) 面的重叠峰。



1—100/0; 2—90/10; 3—80/20; 4—70/30; 5—60/40; 6—50/50

图3 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 XRD 谱图

从图 3 看出,随 PMMA 含量的增加, α 晶相的 (110) 和 (020) 面衍射峰减弱,而 β 晶相的 (110) 和 (200) 面的重叠峰增强。从图 3 还可以看到, γ 晶相虽然在 $2\theta = 20.6^\circ$ 处产生衍射,但其它衍射峰不存在,特别是位于 $2\theta = 22.8^\circ$ 表示 γ 晶相特征的 (111) 面衍射峰不存在,在 $2\theta = 20.6^\circ$ 处的衍射应归因于 β 晶相的 (110) 和 (200) 面的重叠峰。因此

PMMA 的引入导致了 PVDF 基体中 β 晶相的逐渐形成。

同时从图 3 看出,当 PVDF 与 PMMA 的质量比达到 60/40 时,共混物的 XRD 谱图中尖锐的衍射峰已经明显减弱,呈现大范围的漫射峰,说明共混物中的结晶区域大幅度降低,大量的结晶区已经消失。即随着 PMMA 的加入及加入量的不断增加,原来高度结晶的 PVDF 的结晶性能明显降低。这也验证了前面 DSC 的实验结果。

2.4 表面化学组成

因为 XPS 的探测范围小于 10 nm,因此可以通过计算 F/O 的值来研究共混薄膜表面相的组成,结果如表 1 所示。表 1 中,第二列为膜表面的 F 原子与 O 原子数目比值,第三列为物料中的 F/O 的值,第四列为前面两列的比值,表示膜表面的 F 原子的富集程度。

表 1 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混薄膜表面 XPS 结果			
PVDF/PMMA	F/O(膜表面)	F/O(物料)	F/O(膜表面) / F/O(物料)
90/10	4.42	14.70	0.30
80/20	2.03	6.53	0.30
50/50	4.05	1.63	2.48
20/80	0.31	0.41	0.75

由表 1 可以发现,PVDF/PMMA 的质量比为 90/10、80/20 时,与物料相比 F 原子在膜表面的富集程度变化不大,而当 PVDF/PMMA 为 50/50 时,F 原子的含量明显增多,说明更多的 F 原子倾向于向膜表面分散。当 PVDF/PMMA 为 20/80 时,膜表面 F 原子的含量又明显下降。表 1 说明,在 PVDF/PMMA 为 50/50 时,F 原子在膜表面富集程度大。

造成该现象的原因是 PVDF/PMMA 的质量比高时,PVDF 在共混体系中占有优势,因为结晶度高的 PVDF 的长程有序结构使 F 原子不易分布在膜表面。随着共混物中 PMMA 含量的增加,PVDF 的结晶度下降,较柔顺的 PVDF 中的 F 原子会比较容易分布在其表面。而当 PMMA 含量过多时,如 PVDF/PMMA = 20/80 时,分布在膜表面的 F 原子的含量自然降低,但其仍然存在表面富集现象。

所以在加工过程中,若靠增加 PMMA 含量来提高共混膜的表面润湿性或粘结性,当 PMMA 含量超过一定范围时,其效果反而不好。

2.5 FTIR 谱图

图 4 是不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 FTIR 谱图。

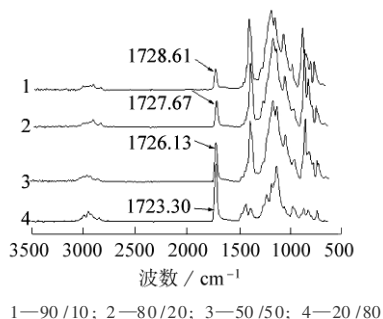


图4 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混物的 FTIR 谱图

根据 PVDF 和 PMMA 自身的结构, 可以设想拥有亲电的 H 原子的 PVDF 与拥有亲核的 O 原子的 PMMA 之间应该有类氢键产生。从图 4 看出, 通过纯 PVDF 和几种不同质量比的共混薄膜的 FTIR 谱图对比, 可以明显地看到氢键的存在。PMMA 的 C=O 基的吸收特征峰从 PVDF/PMMA 组分为 20/80 时的 1723.30 cm^{-1} 增大到组分为 90/10 时的 1728.61 cm^{-1} 。这种现象是由于 C=O 基和亚甲基间形成了氢键, 氢键的形成阻碍了 C=O 基的振动, 因此使吸收频率增大。

2.6 接触角

图 5 是不同质量比的 PVDF/PMMA 共混薄膜与水的接触角。

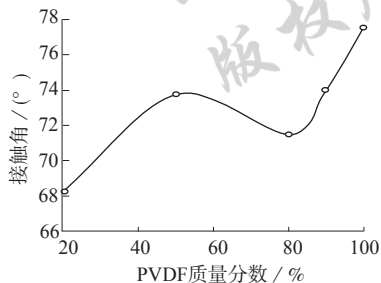


图5 不同质量比的 PVDF/PMMA 共混薄膜与水的接触角

由图 5 可以看出, 随着 PMMA 含量的增加, 共混薄膜与水的接触角逐渐减小, 而当 PMMA 质量分数达到 50% 时, 接触角反而有所上升, 这与 XPS 测试得到的结论是一致的。即当 PMMA 质量分数为 50% 时, PVDF 发生了明显的表面富集现象, 表面自由能低的 PVDF 倾向于富集在薄膜表面以降低与空

气接触的薄膜表面的表面自由能。

3 结论

(1) PVDF 与 PMMA 有较好的相容性, 并且随 PMMA 在共混体系中含量的增加, PVDF 的结晶能力下降, PMMA 的加入有助于 PVDF 的晶型向 β 晶相转变。

(2) 当 PVDF/PMMA 的质量比为 50/50 时, PVDF 发生明显的表面富集现象, 共混膜表面的 F/O 值大于体相。薄膜与水的接触角实验也证明, 当 PMMA 的质量分数为 50% 时, 共混膜的表面接触角反而比 PMMA 质量分数为 20% 的表面接触角大。

(3) FTIR 谱图间接证明了 PVDF 与 PMMA 之间类氢键的存在。

参考文献

- [1] Chen Ningping, Liang Hong. Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF-PVP blend [J]. Polymer, 2002, 43: 1429 - 1436.
- [2] 黄橙, 张力. 聚偏氟乙烯与无规-聚甲基丙烯酸甲酯相容性的研究 [J]. 广东技术师范学院学报, 2003(4): 65 - 69.
- [3] 缪京媛, 叶牧. 氟塑料加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 198 - 221.
- [4] Michael S, Uwe K. Accelerated crystal growth in cryogenic mechanically milled polymers and polymer blends [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434 - 435: 447 - 450.
- [5] 负延滨, 刘丽英, 马润宇. 聚偏氟乙烯膜的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2003, 23(2): 57 - 61.
- [6] Hozumi S, Palash K B, Hirohisa Y, et al. Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics [J]. Polymer, 1995, 36(25): 4805 - 4810.
- [7] Scheinbeim J I, Yoon C H, Pae K D, et al. Poling-time dependence of the field-induced phase transition and piezoelectric response of poly(vinylidene fluoride) films [J]. Polym Sci Phys Ed, 1980, 18: 2271 - 2276.
- [8] Ma Wenzhong, Zhang Jun, Wang Xiaolin. Crystallization and surface morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(methylmethacrylate) films by solution casting on different substrates [J]. Applied Surface Science, 2007(10): 1 - 8.
- [9] Bottino A, Capannelli G, Monticelli O, et al. Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 166: 23 - 29.

STUDY ON SURFACE PHASE MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF THE FILMS OF PVDF/PMMA BLEND USED FOR ENCAPSULATING SOLAR BATTERY

Zhu Tiange, Yuan Huilin, Zhao Wei, Wang Jing, Feng Gang

(Key Lab of Beijing City On Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Films of binary polymer blend comprising of hydrophobic poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by melting-extrusion. The dependence of surface structure and composition of the films on the

PMMA content in the blend was investigated by using differential scanning calorimeter(DSC) , XRD , atomic force microscope(AFM) , and X-ray photoelectron spectroscopy . It was found that the interaction between the two polymers prevented PVDF from crystallization in the blend , the FTIR spectra of the blends with different PMMA content clearly showed the occurrence of the hydrogen bonding . The surface enrichment phenomenon occured in the blend and PVDF with lower free energy in the blend took up more surface positions .

KEYWORDS PVDF, PMMA, surface composition, structure

国际塑木论坛 11 月深圳举行

中国国际高新技术成果交易会(简称高交会) 是中国规模最大、最具影响力的科技类展会, 中国塑料加工工业协会塑木制品专业委员会今年将在高交会馆召开第三届国际塑木高峰论坛, 时间定为 2009 年 11 月 18 日 ~20 日。 (慧聪网)

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546
网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993、1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3. 5	21	27
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
2010	12	13	156	156(单册)
合 计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
2010	6	13	78	78(单册)
合 计	77		450(优惠)	500(优惠)