

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.022

四苯基氯化磷对聚偏氟乙烯电活性相的诱导作用

肖立华, 刘刚

(中航工业第一飞机设计研究院, 西安 710089)

摘要:通过简单的熔体共混方法,将不同质量分数的高熔点高活性的四苯基氯化磷(TPPC)与聚偏氟乙烯(PVDF)混合,探究了TPPC对PVDF极性相的诱导作用,并研究了此体系与熔体结晶过程最为相近的非等温结晶过程。结果表明,添加极少量(0.4%)的TPPC即可以使PVDF直接从熔体中全部以极性相结晶,这归因于TPPC固体表面的电荷与PVDF分子链之间强烈的相互作用。TPPC的加入使PVDF的非等温结晶行为发生了很大的变化,当TPPC含量达到0.4%时,降温结晶曲线出现两个结晶峰,也是这种反常的结晶行为才能使PVDF几乎全部以极性相结晶。

关键词:聚偏氟乙烯;极性相;熔体结晶;非等温结晶行为

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0104-04

Inducing Effect of Tetraphenylphosphonium Chloride on Electroactive Phase of Poly(vinylidene fluoride)

Xiao Lihua, Liu Gang

(First Aircraft Design and Research Institute of AVIC, Xi'an 710089, China)

Abstract : Different amount of tetraphenylphosphonium chloride (TPPC) were added into poly(vinylidene fluoride) (PVDF) matrix with simple melt mixing method. The inducing effect of TPPC on electroactive phase of PVDF was investigated. The non-isothermal crystallization process of the system was studied, which was similar to the crystallization from the melt. The results show that by adding very small amount of TPPC (0.4%), the PVDF crystallizes into polar phase entirely. This can be attributed to the strong interaction between the surface charge of TPPC and PVDF molecule chains. The non-isothermal crystallization behavior is changed by the addition of TPPC. With 0.4% TPPC, two crystallization peaks occur on the cooling crystallization curve. The abnormal crystallization behavior makes the whole polar phase from melt crystallization.

Keyword : poly(vinylidene fluoride) ; polar phase ; melt crystallization ; non-isothermal crystallization behavior

聚偏氟乙烯(PVDF)是应用较为广泛的一种压电高分子材料,它与传统的压电陶瓷材料相比具有质轻、易加工、高柔性和低声阻抗的特点^[1]。PVDF是一种多晶型聚合物材料,其在稳定的热力学结晶条件下只能得到无极性的 α 相(TG⁺TG⁻)^[2],只有在特定的结晶条件下,如从极性溶剂中结晶、高温高压下结晶、添加各种纳米粒子(陶瓷粒子、石墨烯、碳纳米管、纳米硅酸盐等)才能获得具有电活性的 β 相(TTTT)和 γ 相(TTTG⁺TTTG⁻)^[3-6],因此获得 β 和 γ 相的PVDF一直是研究的热点。在低温下从极性溶剂中结晶制备的PVDF薄膜一般具有较大的孔隙率,这种特性会严重影响薄膜的电性能^[7]。高温或者高压下结晶,这种极端的结晶条件也不适合大规模的生产和应用^[8]。目前采用的方法大多是添加各种纳米粒子,其中溶液混合法能够获得较多的极性相,而熔体混合然后从热力学稳定的熔体中结晶则一般很难获得较多的极性相^[9-10]。

熔融制备的PVDF薄膜或者各种制件结构致密、电性能可靠性高,若PVDF能够直接从熔体中结晶获得很高电活性相,那么其制品将会获得很优异的性能。已有一些关于有机季磷盐和季铵盐对PVDF极性相的诱导作用的报道^[11-13],但未深入探究其极性相产生的热力学原因。笔者利用简单的熔体混合方法,通过添加很少量的高熔点高活性的四苯基氯化磷(TPPC)季磷盐直接从熔体中获得全部为电活性相的PVDF,季磷盐一般用于聚合反应的催化剂,具有高熔点、高活性的特点,保证了在PVDF的加工温度下其不发生熔化且能够与聚合物发生较强的相互作用,因此能够诱导PVDF以全反式的构象结晶。同时研究了PVDF/TPPC混合体系与一般熔体结晶过程相似的非等温结晶行为,并

联系人:肖立华,工程师,主要从事非金属材料研究

收稿日期:2017-01-18

探究了 PVDF 极性相结晶的热力学原因。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF: KF-1000, 日本吴羽公司;

TPPC: 熔点 275℃, 安耐吉化学公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

真空压片机: WLP 500S 型, 德国 Wickert 公司;

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

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

先将 PVDF 颗粒放在 80℃ 的真空烘箱中烘干 12 h, 再将 PVDF 颗粒与 TPPC 粉末在转矩流变仪中共混 10 min, 温度 190℃, 转速 100 r/min, TPPC 质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 然后将上述共混样品在 190℃ 下热压 2 min 后迅速移至室温下冷压, 待样品降至室温后获得 200 μm 厚的薄片。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 对样品的结晶构象进行表征, 采用全反射模式, 扫描范围为 600 ~ 4000 cm⁻¹;

WAXD 测试: 对样品的结晶结构进行表征, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, CuKα 靶 (A=1.540 nm), 扫描范围为 5°~45°, 扫描速率 3(°)/min;

DSC 测试: 首先将样品从 40℃ 以 10℃/min 的升温速率升温至 200℃, 保持 5 min 后以 5℃/min 速率降温至 40℃, 再从 40℃ 以 10℃/min 的速率升温至 200℃。

2 结果与分析

2.1 TPPC 对 PVDF 极性相的诱导作用

共混后样品热压后冷压的过程相当于从熔体至室温的淬冷结晶, 一般从熔体中结晶很难令 PVDF 全部以极性相结晶, 会有一部分高分子链的结晶构象仍为热力学稳定的 α 相, 图 1 为不同 TPPC 含量的 PVDF 从熔体至室温淬冷结晶后的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 纯 PVDF 的 α 相特征振动峰 612, 763, 795, 975 cm⁻¹ 吸收强度很高^[14], 无 β 和 γ 相特征振动峰, 说明纯 PVDF 从熔体中直

接结晶后全部呈现 α 相。TPPC 添加量为 0.1% 和 0.2% 时, PVDF 的 FTIR 曲线出现了 β 和 γ 相的特征峰, 如 838 cm⁻¹ (β 和 γ 相), 1232 cm⁻¹ (γ 相), 1275 cm⁻¹ (β 相), 同时存在 α 相的特征峰, 说明在 TPPC 添加量极少时, 仍会有部分 PVDF 以 α 相结晶。当 TPPC 的添加量达到 0.4% 时, α 相的特征峰消失, PVDF 全部以 β 和 γ 相结晶。而且当 TPPC 含量为 0.6% 时, 1275 cm⁻¹ 处的 β 相特征峰强度最高, 说明此样品中呈现 TTTT 构象的高分子链最多, 分子链中的 TG 构象含量最少。

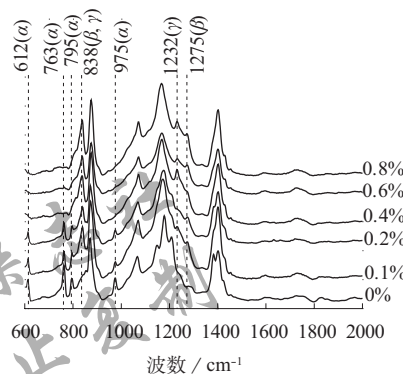


图1 不同 TPPC 含量的 PVDF 淬冷结晶后的 FTIR 谱图

图 2 为不同 TPPC 含量的 PVDF 从熔体至室温淬冷结晶后的 WAXD 谱图。从图中可以看出, 纯 PVDF 在衍射角 2θ 为 17.8°(100), 18.5°(020), 19.9°(110), 26.7°(021) 处有很强的衍射强度, 这些衍射峰来源于 α 相的不同晶面的衍射。TPPC 含量为 0.1% 和 0.2% 时, PVDF 的衍射图像中同时存在 α, β, γ 相的衍射峰, 除了上述 α 相的衍射峰外, 还有 18.5° 处 (020) 晶面属于 α 或 β 相的衍射峰, 20.8° 处 (110) 和 (200) 晶面的 β 相衍射峰, 以及 36.3° 处 (200) 晶面的 γ 相衍射峰。当 TPPC 含量达到 0.4% 时, α 相的衍射峰消失, 但 18.5° 处 γ 相的衍射峰具有一定的强度, 说明样品的极性相中有部分 γ 相存在。

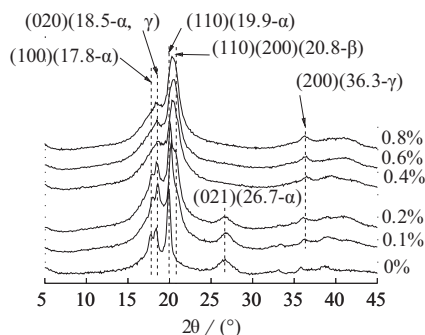


图2 不同 TPPC 含量的 PVDF 淬冷结晶后的 WAXD 谱图

极少量 (0.4% 和 0.6%) 的 TPPC 添加至 PVDF 中可令其从熔体中结晶直接全部获得极性相, TPPC 对 PVDF 的诱导作用是由于结晶过程中 TPPC 固体表面与 PVDF 分子链之间的相互作用, TPPC 的四苯基磷阳离子部分和氯阴离子部分之间可以发生离域,使得 TPPC 固体表面带有正电荷^[15],这些正电荷与 PVDF 分子链上带负电的 CF_2 偶极子发生相互作用,限制了结晶时 PVDF 分子链构象的改变,降低了形成反式分子构象需要的能量,从而使 PVDF 以全反式的构象结晶。

2.2 TPPC 对 PVDF 结晶行为的影响

高分子材料的结晶状态可以通过 DSC 一次升温的热转变行为来分析,图 3 为不同 TPPC 含量的 PVDF 淬冷结晶后的一次升温曲线。从图中可以看出,纯 PVDF 的熔点很低,添加 TPPC 后 PVDF 的熔点明显提高,这是由于 PVDF 的晶型改变引起的,上述 FTIR 和 WAXD 的结果表明,纯 PVDF 全部为 α 相,说明此牌号的样品的 α 相的熔点为 167°C ;含有 0.1% 和 0.2% TPPC 的 PVDF 熔点约为 170°C ,这两种样品是 α, β, γ 相的混合;TPPC 含量 0.4% 以上,样品中无 α 相,全部为 β, γ 相,说明此牌号的样品的极性相熔点为 $170 \sim 172^\circ\text{C}$ 。纯 PVDF 的熔融焓值很低,为 44.63 J/g ,添加 TPPC 后 PVDF 的熔融焓值在 52 J/g 以上,但是 PVDF 全部以 α 相结晶时的熔融焓值为 93.04 J/g ,全部以极性相结晶的熔融焓值为 103.4 J/g ^[16],由于结晶度是熔融焓值与上述完全结晶的晶体熔融焓值的比值,因此结晶度差别不大。

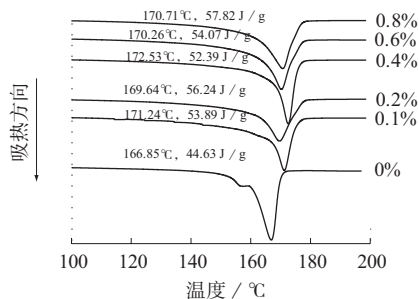


图 3 不同 TPPC 含量的 PVDF 淬冷结晶后的 DSC 一次升温曲线

2.3 TPPC 对 PVDF 非等温结晶过程的影响

从熔体中结晶制备 PVDF 制品的结晶过程与其非等温结晶过程最为相近,因此研究 PVDF/TPPC 体系的非等温结晶过程对探讨极性相的形成过程具有十分重要的意义。图 4 为不同 TPPC 含量的 PVDF 的非等温结晶曲线和之后的升温曲线。

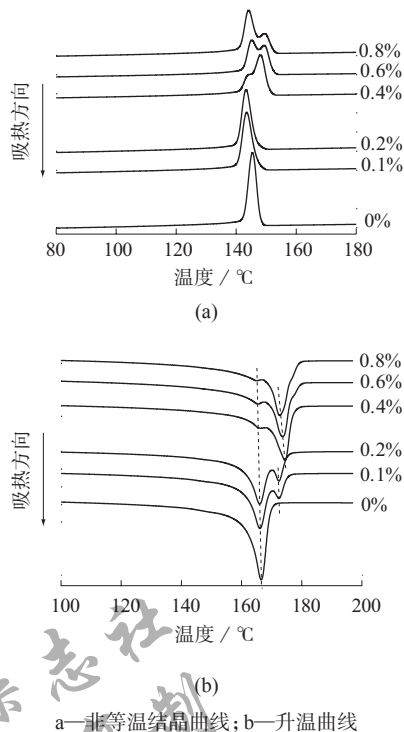


图 4 不同 TPPC 含量 PVDF 的非等温结晶曲线及升温曲线

从图 4 可以看出,纯 PVDF 在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率下出现了一个结晶峰,结晶温度为 145°C ;TPPC 添加量为 0.1% 和 0.2% 时, PVDF 也是一个结晶峰,结晶温度为 143°C ;但当 TPPC 含量增加到 0.4% 时, PVDF 的非等温结晶曲线上出现两个结晶峰,峰值温度分别为 144°C 和 148°C ,且 148°C 的结晶峰的强度较高,当 TPPC 含量为 0.6% 时,两个结晶峰强度相当,结晶温度分别为 145°C 和 149°C ,TPPC 含量为 0.8% 时,结晶温度为 144°C 的结晶峰强度较高。

纯 PVDF 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温后结晶仍为 α 相,熔点为 166°C ,含有 0.1% 和 0.2% TPPC 的样品与淬冷样品不同,出现了两个分离的熔融峰,熔点分别为 166°C 和 172°C , 166°C 处的为 α 相的熔融峰, 172°C 处为极性相的熔融峰,说明添加极少量的 TPPC,即使在热力学稳定的结晶条件下,如以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率较缓慢地结晶, PVDF 仍能部分以极性相结晶。当 TPPC 添加量达到 0.4% 以上时, 166°C 处的熔融峰退化为一个很小的肩峰,而在 $172 \sim 174^\circ\text{C}$ 处出现的焓值很高的熔融峰属于 PVDF 的极性相,说明当 TPPC 添加量达到 0.4% 以上时, PVDF 能够以热力学稳定的结晶条件下几乎全部以极性相结晶,当 TPPC 添加量达到 0.4% 时,能够使 PVDF 的结晶行为发生很大的变化,较高温出现的结晶峰与

PVDF 极性相的形成有关,这可能与 TPPC 与 PVDF 分子链之间的相互作用有关,TPPC 这种特殊的成核作用降低了结晶所需的活化能,因此出现了一个较高温度的结晶峰。结晶过程中的双峰对应晶体的极性相,而结晶过程中的单峰对应晶体的非极性相。作为热力学十分趋于稳定的结晶条件,从熔体中缓慢降温结晶很难获得较高的极性相含量,而且很容易破坏其他添加剂对 PVDF 极性相的诱导作用,由于 TPPC 与 PVDF 很强的相互作用,保持了其能够达到非热力学稳定性相(β 和 γ 相)的能量条件。

3 结论

添加极少量(0.4%)的 TPPC 即可以使 PVDF 直接从熔体中全部以极性相结晶,包括淬冷结晶过程和缓慢降温结晶过程(以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降温),这归因于 TPPC 固体表面与 PVDF 分子链之间强烈的相互作用。作为热力学十分趋于稳定的结晶条件,从熔体中缓慢降温结晶很难获得较高的极性相含量,而且很容易破坏其他添加剂对 PVDF 极性相的诱导作用,由于 TPPC 与 PVDF 很强的相互作用,保持了其能够达到非热力学稳定性相(β 和 γ 相)的能量条件。TPPC 的加入使 PVDF 的非等温结晶行为发生了很大的变化,当 TPPC 含量达到 0.4% 时,降温结晶曲线出现两个结晶峰,也是这种反常的结晶行为,才能使 PVDF 几乎全部以极性相结晶,这种行为可能与 TPPC 特殊的成核作用相关。

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, Liu Xuening, Yang Zhizhong. Polymer piezoelectric smart materials research new progress[J]. Polymer Bulletin, 2004(5):75-81.
- [2] 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.
- [3] Martins P, Costa C M, Benelmekki M, et al. On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) β -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(8):2807-2811.
- [4] Achabya M E I, Arrakhiza F Z, Vaudreuila S, et al. Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in grapheme oxide-PVDF nanocomposite films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258:7668-7677.
- [5] He Linghao, Xia Guangmei, Sun Jing, et al. Unzipped multiwalled carbon nanotubes-incorporated poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced interface and piezoelectric β phase[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 393:97-103.
- [6] Deepak S, Pralay M, Erica G. Dramatic enhancements in toughness of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites via nanoclay-directed crystal structure and morphology[J]. Advanced Materials, 2004, 16(14):1173-1177.
- [7] 武利顺,王敬佩. 聚偏氟乙烯的晶型及其影响因素[J]. 化工新型材料, 2008, 36(3):59-61.
Wu Lishun, Wang Jingpei. Crystal structures and influence factors of poly(vinylidene fluoride)[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(3):59-61.
- [8] 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.
- [9] Hattori T, Kanaoka M, Ohigashi H. Improved piezoelectricity in thick lamellar β -form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(4):2016.
- [10] Ke K, Pötschke P, Jehnichen D, et al. Achieving β -phase poly(vinylidene fluoride) from melt cooling: Effect of surface functionalized carbon nanotubes[J]. Polymer, 2014, 55:611-619.
- [11] 李越,黄炎昊,钟淦基,等. 溶液下十六烷基三甲基溴化铵诱导聚偏氟乙烯极性晶型行为及温度依赖性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 30(2):121-124.
Li Yue, Huang Yanhao, Zhong Ganji, et al. Study on polar crystal behavior and temperature dependence of poly(vinylidene fluoride) induced by cetyltrimethylammonium bromide under solution[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 30(2):121-124.
- [12] 尹晓刚,吴伟,鞠金艳,等. 季磷盐对聚偏氟乙烯(PVDF)结晶行为影响研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5):200-202.
Yin Xiaogang, Wu Wei, Qu Jinyan, et al. Influence of quaternary phosphonium salt on crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)[J]. New Materials for Chemical Engineering, 2016, 44(5):200-202.
- [13] Wu Ying, Hsu Shawling. The role of surface charge of nucleation agents on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(24):7379-7388.
- [14] Kobayashi M, Tashiro K, Tadokoro H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. Macromolecules, 1975, 8(2):158-171.
- [15] Xie Gui, Cai Xiang, Lin Minsong, et al. Long-acting antibacterial activity of quaternary phosphonium salts functionalized few-layered graphite[J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176:1222-1226.
- [16] Ourry L, Marchesini S, Bibani M, et al. Influence of nanoparticle size and concentration on the electroactive phase content of PVDF in PVDF- CoFe_2O_4 -based hybrid films[J]. Physica Status Solidi A, 2015, 212(2):252-258.