

聚偏氟乙烯的晶体结构及应用

张军英 李新开 王清海 冀克俭

(山东省非金属材料研究所, 济南 250031)

王树伦

(南京军区军代局驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 介绍聚偏氟乙烯(PVDF)的 α 、 β 、 γ 、 δ 及 ε 晶型等5种晶体结构,探讨了各种晶型的形成条件,综述了PVDF不同晶型之间转化的研究进展,介绍了PVDF在化工设备、电子电气和建筑涂料等领域的应用,展望了PVDF的应用前景。

关键词 聚偏氟乙烯 晶体结构 晶型转化 应用

聚偏氟乙烯(PVDF)自1948年被第一次成功合成^[1]以来就引起了人们的重视。根据处理条件的不同,可以得到不同结晶相的PVDF,其中 α 相PVDF具有优异的力学性能,可作为较好的光电储能材料,用作特定的光学、化学、电子、太阳能器件等; β 相PVDF具有很强的压电效应,被广泛用作各个领域的换能器件,如光电器件、压敏器件、湿敏器件等,它是目前应用得最成功的一类压电高分子材料。PVDF拥有的许多性能都与其结晶结构密切相关。近年来国内外学者就如何提高 α 相和 β 相含量,开发PVDF新的应用领域,改善材料的压电效应等方面进行了广泛而深入的研究,取得了良好的结果。

PVDF是由CF—CH键接成的长链分子构成,常态下为半结晶高聚物,结晶度约为50%。迄今报道有 α 、 β 、 γ 、 δ 及 ε 等5种晶型^[2-3],它们在不同的条件下形成,在一定条件(热、电场、机械及辐射能的作用)下又可以相互转化^[4-7]。在这5种晶型中, β 晶型最为重要,作为压电及热释电应用的PVDF主要是含有 β 晶型。笔者现将PVDF的晶体结构研究进度作一综述,并简单介绍PVDF的应用。

1 PVDF多晶型的晶体结构及其形成条件

1.1 α 晶型

α 晶型是PVDF最普通的结晶形式。其为单斜晶系,晶胞参数为 $a=0.496\text{ nm}$, $b=0.964\text{ nm}$, $c=0.462\text{ nm}$ ^[8]。 α 晶型的构型为TGTG,并且由于其链偶极子极性相反,所以不显极性^[9]。M. A. Bachmann等^[10]用统计的方法推论得出 α 晶型PVDF是一种“上—下”无序的排列,每一条链沿 c 轴有50%的几率呈上—下取向排列。 α 晶型PVDF的这种统计无序的排列结构也可以解释为外力作用有可能使 α 转化为 γ 和 δ 晶型。 α 晶型的 ab 平面结构如图1所示。

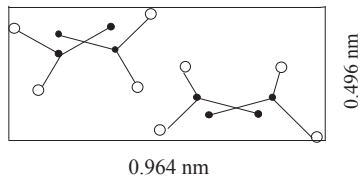


图1 α 晶型的 ab 平面结构示意图

在一定的温度下以较大的降温速率熔融冷却可以得到 α 晶型的PVDF。在与环己酮、二甲基甲酰胺、氯苯形成的

溶液中结晶也可以得到 α 晶型的PVDF^[11]。

1.2 β 晶型

β 晶型是PVDF的重要结晶形式,在压电和热释电方面有广泛的应用。其为正交晶系,晶胞参数为 $a=0.858\text{ nm}$, $b=0.491\text{ nm}$, $c=0.256\text{ nm}$ 。 β 晶型构型为全反式TTT,晶胞中含有极性的锯齿形链^[12],其 ab 平面结构如图2所示。

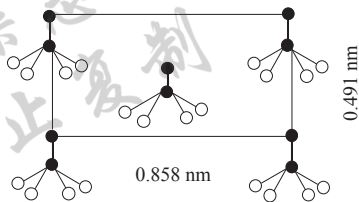


图2 β 晶型的 ab 平面结构示意图

β 晶型一般存在于拉伸取向的PVDF中,分子链呈规整排列,自发极化大,取向后的介电常数从6~8提高到11~14,一般通过机械拉伸 α 晶型的PVDF可以转变成 β 晶型的PVDF,这种转变很大程度上受机械形变的影响。 β 晶型的PVDF还可以在其它多种条件下产生。

J. Lovinger^[13]在180℃下将0.1%的PVDF与二甲基甲酰胺(DMF)形成溶液,以溴化钾为基底,观察到PVDF的附生现象。通过光学显微镜观察发现,在溴化钾基底上PVDF分子链沿卤化物[110]方向上形成片晶,呈现交错的草席状编织结构,并证实其晶型为 β 晶型。

R. J. Gregorio等^[14]通过红外光谱发现20%的PVDF在DMF溶液中结晶,60℃时产生 β 晶型。随着温度的升高, β 晶型的含量逐渐降低,并向 α 晶型转变。

K. Matsushige等^[15]在400 MPa的高压下得到伸直链 β 型片晶,发现其在大气环境压力下的熔点为207℃,比折叠链的 β 晶型高17℃,比折叠链的 α 晶型高31℃。

H. Takeshi等^[16]在277~287℃、150~500 MPa条件下研究了PVDF的结晶行为和形态,发现 β 晶型在六方相或亚稳的六方相中生长,并且显示出较小的热降解。

1.3 γ 、 δ 、 ε 晶型

γ 晶型最早是由PVDF从二甲基亚砜(DMSO)溶液中结晶得到的^[17],对于其晶胞结构有许多争论,一直受到关注。

R. Hasegawa 等^[18]用非取向的 PVDF 以确定 γ 晶型的结构,发现 γ 晶型链的构型与 β 晶型几乎一致,为全反式结构,其晶胞参数为 $a = 0.866 \text{ nm}$, $b = 0.493 \text{ nm}$, $c = 0.258 \text{ nm}$, 与 β 晶型的晶胞参数稍有不同。 γ 晶型一般产生于高温结晶。J. Lovinger 等^[19]在 200 ~ 220℃ 将 PVDF/DMF 熔融 30 min, 在 160 ~ 165℃ 进行重结晶,得到 γ 晶型的 PVDF。在不同环境压力下对 α 晶型的 PVDF 进行热处理也能产生 γ 晶型^[20]。PVDF 在 DMSO、二甲基乙酰胺 (DMA)、DMF 形成的溶液中高温熔融结晶也能产生 γ 晶型。

δ 晶型是在高电场极化时 α 晶型向 β 晶型转化过程中的中间相,晶胞尺寸和分子链构型与 α 晶型相同,但内部分子链排列与 α 晶型有差异^[21]。

J. Lovinger^[22]探讨了 PVDF 在 NaCl 表面进行附生结晶,推断有类似 γ 晶型的极性相反的 ε 晶型存在。为了证实 ε 晶型的存在, J. Lovinger^[23] 将 PVDF 在磁场下进行磁化,在 160 ~ 180℃ 对 PVDF 进行退火处理,除得到极性的 γ 相外,还得到了 α 相的非极性同系物 ε 相。通过 X 射线衍射 (XRD) 和红外光谱分析发现 ε 相确实存在,但量很少。

2 PVDF 多晶型之间的转化

PVDF 的多种晶型在一定条件下可以相互转化。现重点介绍其主要晶型 α 、 β 间的转化。

K. Matsushige 等^[24]的研究表明, $\alpha \rightarrow \beta$ 转化是从 PVDF 发生成颈现象开始的, $\alpha \rightarrow \beta$ 转化率在 200% ~ 300% 应变之间较大。研究还发现, PVDF 在 130℃ 下会发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的晶型转化, 并且会伴随着成颈现象发生; 而在高于 140℃ 的条件下, PVDF 会发生均匀形变, 观察不到成颈现象, 却容易发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 的晶型转化。

冯玉军等^[25-28]研究了单向冷拉伸过程中 PVDF 薄膜的组织结构变化情况。分析结果表明, 在未经拉伸的初始薄膜中晶体相为 α 球晶。拉伸使球晶转变成 β 片晶, 转变量的体积分数随着拉伸比的增大而提高。在室温拉伸条件下, 当拉伸比大于等于 4.2 时, α 相完全转变成 β 相。

刘栋等^[29]用单轴拉伸工艺制备了高 β 相含量的 PVDF 薄膜, 运用 XRD 仪、扫描电子显微镜 (SEM) 和傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 等测试手段, 分析了拉伸过程中 PVDF 薄膜形貌与结构的变化。结果表明, PVDF 薄膜中的 α 晶相受均匀外力作用转变成 β 晶相, 在 80℃ 下拉伸比为 5 时, 薄膜中的 β 相的相对含量可达 77%。

B. Mohammadi 等^[30]用吹塑法制备 PVDF 薄膜, 利用 XRD、FT-IR 进行测试, 得到在 87℃ 下拉伸比为 6.5 时, 薄膜中 β 相的相对含量可高达 86.5%。

N. Masayuki 等^[31]通过固相共挤凝胶膜的方法制备了高方向性的 β 型 PVDF 薄膜 (厚度 20 μm), 挤出温度为 160℃、拉伸比为 8 时得到结晶度为 55% ~ 76%、取向度为 0.993 的薄膜, 该薄膜有较好的力学性能, 拉伸方向的拉伸弹性模量为 8.3 GPa, 拉伸强度为 0.84 GPa, 且高结晶度和高方向性带来较好的压电性。K. Makamura 等^[32]在此基础

上, 研究了挤出拉伸比对 β 型 PVDF 的影响, 结果发现随着拉伸比的增加, 初始 α 型 PVDF 的薄膜逐渐转变为 β 晶型。当拉伸比增加到 9 时, α 型 PVDF 完全转化为 β 型, 动态拉伸弹性模量增加到 10.5 GPa, 压电性也明显增加, 结晶度提高到 73% ~ 80%。最终得到的 β 型 PVDF 薄膜的力学性能和电性能比传统 β 型 PVDF 大幅度提高。

陈晔等^[33-34]研究了淬火温度对 PVDF 薄膜形态结构的影响。通过高温淬火的方法可从 PVDF 熔体直接生成 β 晶。 β 晶的临界淬火温度为 30℃, 淬火温度在 40 ~ 70℃ 时, α 和 β 晶共存; 当淬火温度较高 (80 ~ 150℃) 时, 则生成 α 相结晶; 淬火温度高于 165℃ 时, 则得到 PVDF 的 γ 相结晶。

G. J. Rinaldo 等^[35]研究了结晶温度对 PVDF 晶型的影响, 发现 PVDF 的结晶温度从 60℃ 增加到 160℃ 时, β 相结晶分数从 1.0 减少到几乎为 0, 而 α 相结晶从 60℃ 的几乎为 0 增加到 130℃ 时的最大值。

PVDF 熔体在高压下也会发生 β 晶的转化, 如在 280℃、500 MPa 下会生成 α 、 β 混合晶相, 压力超过 500 MPa 时只产生 β 晶; 也有人发现 PVDF 熔体在 400 MPa 压力下也会生成 γ 晶。

在电场极化作用下也可以发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的晶型转化, M. Davis 等^[36]通过仔细分析 XRD 数据, 解释了在极化电场作用下晶型的转化。XRD 数据表明在 1.25 MV/cm 电场作用下, α 相的晶面衍射强度逐渐减弱, 而 β 相的晶面衍射强度增加, 表明发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 晶的转化。

S. Venkatachalam 等^[37]研究发现 α 相通过热诱发退火结晶可得到 γ 相; 含 β 相的 PVDF 缓慢加热并通过 β 相的主熔融区, 也可得到 γ 相。此外, 通过加入某种表面活性剂也可以制备 γ 晶相。

W. M. Prest 等^[38]研究认为, 高电场可导致 α 型转化为 δ 晶型。

3 PVDF 的应用^[39-41]及其前景

PVDF 主要应用在化工设备、电子电气和建筑涂料等几方面, 此外, 由于具有独特的压电性和热电性, PVDF 作为一种新颖的电功能材料成为近年来应用研究的热点。

PVDF 加工性能优越, 又具有优异的耐高温、耐化学药品性能, 以及高强度、抗疲劳、抗蠕变等特性, 是化工设备流体处理系统的理想防腐材料, 可以制成整体的或带衬里的耐腐蚀泵, 以及管子和各种各样的管件、阀门, 耐腐蚀的容器、换热器等, 其织物可制作耐腐蚀滤布。

PVDF 的化学稳定性好, 电绝缘性能优异, 可广泛用于电子电气行业, 如用作耐热、阻燃、耐切割的电线电缆的包覆层。

PVDF 还具有超强的耐候性、耐紫外线及耐辐射性能, 可在户外长期使用, 无需保养。作为涂料使用是“永久耐候性”材料, 可用于机场、运动场、桥梁、高层建筑的装饰, 使用年限达几十年。PVDF 涂料涂装在镀锌铁板、铝板或铝型材等建筑构件上, 可使用 20 年以上, 被广泛用于发电站、机场、

高速公路、高层建筑等。

PVDF 作为功能材料制成压电薄膜,其压电性能比石英高 10 倍。其质轻、耐弯曲,可制成各种传感器,用于包括兵工在内的许多部门。PVDF 具有加工工艺性好、力学性能优、工作温度范围宽、介电常数高等优点,使得它成为一种理想的换能器材料,用它制作的换能器结构简单、制作方便,被广泛应用于各种压电装置。PVDF 压电薄膜的应用前景^[42]极其广泛,包括热监测器和碰撞监测器、传感和监视系统、防盗系统、信号验证系统、简易血压表、发动机噪声/震动传感器、音频振荡器、流量监视器及其它多种用途。

4 结语

PVDF 晶型复杂,不同的晶型结构对应着不同的材料性能。研究其晶型结构对开发材料新的应用领域有着重大意义。PVDF 压电薄膜是目前应用得最成功的一类压电高分子材料,其在工业自动化、仪器仪表、医疗器具、爆炸冲击测量等领域有着广阔的应用前景。PVDF 压电薄膜的重复性、均一性、稳定性是影响其应用的主要因素。为了缩小与发达国家的差距,应进一步开展 PVDF 压电薄膜材料研究、应用研究和开发工作,如研究制备工艺对 PVDF 薄膜 α 、 β 晶相相对含量的影响及对其压电性能的影响等。搞清楚这些问题,可以为 PVDF 的研究提供更多的实验依据,同时也为功能性 PVDF 在一些新领域中的应用做出有意义的理论指导。

参考文献

- [1] Ford T A, et al. US, 2435537[P]. 1948-02-03.
- [2] Lovinger J. Polym Sci Phys Ed, 1980, 18: 793 - 809.
- [3] Lovinger J. Science, 1983, 220: 1 115 - 1 121.
- [4] Qudah A M, et al. Polym Int, 1995, 38: 381 - 385.
- [5] Richardson A, et al. Polym Sci Polym Phy Ed, 1983, 21: 2 525 - 2 541.
- [6] Saikiewics P, et al. Eur Polym, 1999, 35: 423 - 429.
- [7] Wang Y D, et al. Appl Polym Sci, 1998, 68: 909 - 926.
- [8] Bachmann M A, et al. Macromolecules, 1981, 24: 40 - 46.
- [9] Nakanishi H, et al. Polym Sci, Macromol Rev, 1972, 10: 1 537 - 1 553.
- [10] Bachmann M A, et al. Macromolecules, 1981, 14: 40 - 46.
- [11] Tazaki M, et al. Appl Polym Sci, 1997, 65: 1 517 - 1 524.
- [12] LiMdo J B, et al. Polym Sci, Part A - I, 1966, 4: 941 - 947.
- [13] Lovinger J. Polym, 1981, 22: 412 - 413.
- [14] Gregofio R J, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32: 859 - 870.
- [15] Matsushige K, et al. Polym Sci, Polym Phys Edit, 1978, 16: 921 - 934.
- [16] Takeshi H, et al. Polym, 1996, 37: 85 - 91.
- [17] Cortili G, et al. Spectrochim Acta, 1967, 23A: 2 216 - 2 221.
- [18] Hasegawa R, et al. Polym, 1972, 3: 600 - 605.
- [19] Lovinger J. Macromolecules, 1981, 14: 322 - 325.
- [20] Lovinger J. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1980, 18: 793 - 809.
- [21] Prest W M, et al. J Appl Phys, 1978, 49: 5 042 - 5 047.
- [22] Lovinger J. Polymer, 1980, 21: 13 - 17.
- [23] Lovinger J. Macromolecules, 1982, 15: 40 - 44.
- [24] Matsushige K, et al. J Polymer, 1980, 21: 1 391 - 1 397.
- [25] 冯玉军,等.材料工程, 1999(7): 18 - 20.
- [26] Chen Y, et al. Chemical Physics Letters, 2007, 378: 142 - 147.
- [27] Neidhofer M, et al. Polym, 2004, 45: 1 679 - 1 688.
- [28] 张华,等.天津工业大学学报, 2004, 23(4): 21 - 23.
- [29] 刘栋,等.电子元件与材料, 2007, 26(3): 12 - 14.
- [30] Mohammadi B, et al. PolymerTesting, 2007, 26: 42 - 50.
- [31] Masayuki N, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 2 549 - 2 556.
- [32] Makamura K, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 1 371 - 1 380.
- [33] 陈晔,等.高分子学报, 1995(5): 519 - 522.
- [34] 陈晔,等., 1999, 7(3): 60 - 63.
- [35] Rinaldo G J, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32: 859 - 870.
- [36] Davis M, et al. Appl Phys, 1980, 51: 5 095 - 5 099.
- [37] Venkatachalam S, et al. Solid-State Electronics, 2004, 48(12): 2 219 - 2 223.
- [38] Prest W M, et al. J Phys, 1978, 49(10): 5 024 - 5 047.
- [39] 朱友良,等.上海塑料, 2005, 12(4): 35 - 37.
- [40] 山东大学压电电物理教研室.压电陶瓷及其应用[M]. 济南: 山东人民出版社, 1973: 93 - 152.
- [41] 韩冬冰,等.高分子材料概论[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 188 - 189.
- [42] 陈莉.智能高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 133 - 135.

CRYSTAL PHASE STRUCTURE AND APPLICATION OF POLY(VINYLIDENE FLUORIDE)

Zhang Junying, Li Xinkai, Wang Qinghai, Ji Kejian

Wang Shulun

(Institute of Shandong Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China) (Nanjing Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The main crystal phases of poly(vinylidene fluoride) such as α β γ δ and ε phases were reviewed. The forming conditions and phase transition of five distinct polymorphs of poly(vinylidene fluoride) were discussed. The application of poly(vinylidene fluoride) in chemical processing equipment, electricity and architectural coating were presented, and the application trend was prospected.

KEYWORDS poly(vinylidene fluoride) , crystal structure, phase transition, application