

## 热处理对聚偏氟乙烯-酰胺类溶剂所制薄膜结晶行为的影响\*

宋 锐<sup>1,2\*\*</sup> 杨德彬<sup>1</sup> 谢巧丽<sup>1</sup> 何领好<sup>1</sup> 刘宝菲<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>郑州轻工业学院化工与材料学院 郑州 450002) (<sup>2</sup>中国科学院研究生院化学化工学院 北京 100049)

**摘 要** 使用红外光谱和偏光显微镜对 PVDF(聚偏氟乙烯)-DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)和 PVDF-DMAc(*N,N*-二甲基乙酰胺)体系结晶行为的研究表明,PVDF 薄膜的结晶受制备溶剂,后期热处理温度和膜厚度等因素的影响;升高温度, $\beta$ 相含量减小;当温度低于 90℃时,PVDF-DMF 体系的  $F(\beta)$  值较 DMAc 体系大,在 90~160℃之间则相反,且两种体系的  $F(\beta)$  值分别在约 90℃和 80℃发生“突变”,同时,结晶还明显受到薄膜厚度的影响,厚度大,结晶较完善.

**关键词** 聚偏氟乙烯, 结晶, 薄膜厚度, 红外光谱

聚偏氟乙烯(PVDF)是一类广泛应用的高分子材料,根据处理条件的不同,可以得到不同的结晶相<sup>[1~4]</sup>,其中  $\alpha$  相具有优异的力学性能,且是较好的光电储能材料,可用作特定的光学,化学,电子,太阳能器件等<sup>[5]</sup>;  $\beta$  相具有很强的压电效应,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<sup>[6~8]</sup>,是目前应用得最成功的一类压电高分子材料.近年来,国内外学者就如何提高  $\alpha$  相和  $\beta$  相含量,开发 PVDF 的新的应用领域,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<sup>[4,9~11]</sup>.

通常,溶液涂膜结晶、单轴拉伸、限制结晶等<sup>[1~4][9~11]</sup>是获得  $\alpha$ -PVDF 和  $\beta$ -PVDF 常用的方法,而溶液涂膜,等温结晶是其中较为简单和直接一种.本实验采用溶液涂膜法,考察了溶剂、后期热处理温度、膜厚度等因素对 PVDF 结晶的影响,研究了形成  $\alpha$  相和  $\beta$  相的条件,为进一步调控 PVDF 结晶行为提供了必要的依据.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PVDF 由无锡市氟树脂厂提供;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心,用前经过重蒸.

### 1.2 溶液的制备

将一定量的 PVDF 粉末溶于 DMAc 和 DMF 溶液,配制成 10 wt% PVDF/DMAc 和 10 wt% PVDF/DMF 溶液,保存备用.

### 1.3 基底处理

将玻璃片用水清洗干净后浸没于  $H_2O_2$  与  $H_2SO_4$  ( $V_1/V_2 = 3:7$ ) 的酸液中,在 75℃ 超声清洗 20 min. 冷却后,用二次蒸馏水仔细冲洗,并置于红外灯下烘干备用.

### 1.4 样品制备

采用旋转涂膜法,涂膜机为中科院微电子中心 KW-4A 型台式匀胶机,转速为 500 r/min, 12 s. 涂膜前将玻璃基底再次用丙酮清洗,制备的样品在 50℃ 等温热处理 2 h(使溶剂完全挥发),然后将样品迅速取出,室温冷却后,将薄膜剥离,保存备用.用同样的方法,制备出分别在 60~160℃ 等温热处理 30 min 的样品.并用偏光显微镜观察样品的横切面,选取膜厚度大约为 200  $\mu m$  处的区域进行样品测试.

厚度梯度样品是将一定量的 10 wt% PVDF/DMAc 溶液滴在经丙酮清洗过的玻璃片上,然后将玻璃片倾斜一定角度,使液体沿一个方向流动,形成具有厚度梯度的液膜.待膜干燥成型后在 150℃(为了便于观察结晶形貌)热处理 30 min,得到待测样品.

### 1.5 样品测试

样品红外测试采用德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅立叶变换红外光谱仪,测试模式为透射,分辨率为 4  $cm^{-1}$ . 偏光显微镜为 Nikon 公司 E600POL 型偏光显微镜,透射模式下进行样品观察,在放大倍数为 1000 倍时,物镜先经油浸后再

\* 2005-12-27 收稿,2006-03-28 修稿 河南省高校杰出科研人才创新工程项目(项目号 HAIPURT)资助;\*\* 通讯联系人,

E-mail: rsong@gucas.ac.cn

进行观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品在不同热处理温度下的结晶行为

在 PVDF 的各种结晶变体中,  $\alpha$  相的红外吸收主要出现在 532、615、764、796、855、876、976  $\text{cm}^{-1}$  处;  $\beta$  相的特征吸收为 510 和 840  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma$  相则主要在 812  $\text{cm}^{-1}$  处产生吸收<sup>[2,12]</sup>.

图 1 为 10 wt% PVDF/DMF 溶液涂膜后在不同温度等温热处理后得到样品的红外光谱图. 由图可以看出, 热处理温度在 90℃ 以下时, 样品结晶主要以  $\beta$  相存在. 在 90 ~ 160℃ 之间, 占主要的结晶相为  $\alpha$  相. 而 10 wt% PVDF/DMAc 溶液在 50 ~ 70℃ 之间的主要结晶相为  $\beta$  相, 在 80 ~ 160℃ 为  $\alpha$  相.

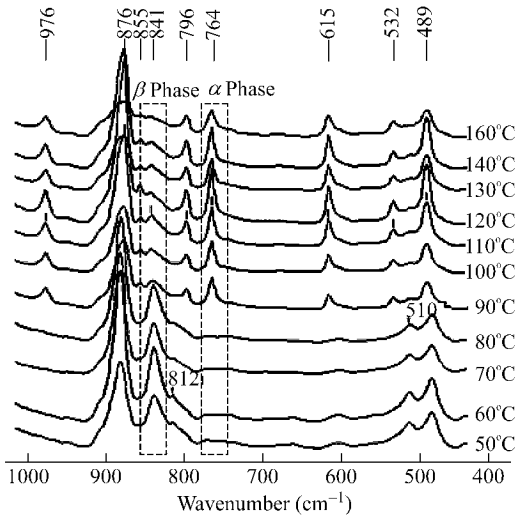


Fig. 1 FT-IR spectra at different annealing temperatures for PVDF films prepared from DMF

为了研究  $\beta$  相含量与温度的关系, 分别选取 764  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$  相) 和 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$  相) 处的吸收峰作积分处理, 并根据下列公式计算了各个温度下  $\beta$  相的含量  $F(\beta)$  值<sup>[11]</sup>:

$$F(\beta) = X_\beta / (X_\alpha + X_\beta) = A_\beta / (1.26A_\alpha + A_\beta) \quad (1)$$

其中  $X_\alpha$  和  $X_\beta$  分别为  $\alpha$  和  $\beta$  相的质量分数,  $A_\alpha$  和  $A_\beta$  分别为  $\alpha$  和  $\beta$  相的吸收峰强度(峰面积). 事实上, 上式常用于计算 PVDF 薄膜中旁式构象转变为反式构象的转化率.

图 2 为 DMF 和 DMAc 溶液成膜后, 由式(1)计算得到的、不同热处理温度样品的  $F(\beta)$  值与热处理温度( $T$ )的关系图. 明显地, 在整个温度范围内, 两个体系的  $F(\beta)$  值均呈下降趋势; 温度低

于 90℃ 时, PVDF/DMF 体系的  $F(\beta)$  值较大, 而在 90℃ 以上则相反. 值得注意的是, 两种薄膜的  $F(\beta)$  值分别在约 90℃ 和 80℃ 发生“突变”.

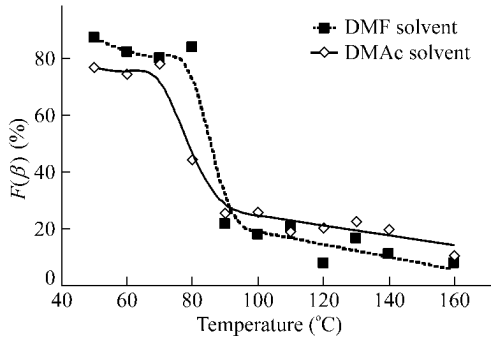


Fig. 2 Variations of  $F(\beta)$  at different annealing temperatures for PVDF films prepared from DMF and DMAc

### 2.2 溶剂对结晶的影响

通过对比 10 wt% PVDF/DMF 和 DMAc 溶液涂膜后在不同温度热处理得到的样品的红外光谱(图 3)和偏光显微镜照片(图 4)可发现, 在 50℃ 时, DMF 体系  $\beta$  相的红外吸收已非常明显, 偏光显微镜照片上有密集的结晶颗粒; 而对于 DMAc, 红外吸收强度相对较弱, 偏光显微镜照片上的结晶颗粒较为稀少. 图 2 的计算结果也表明, DMF 体系在 50℃ 的  $F(\beta)$  值较大.

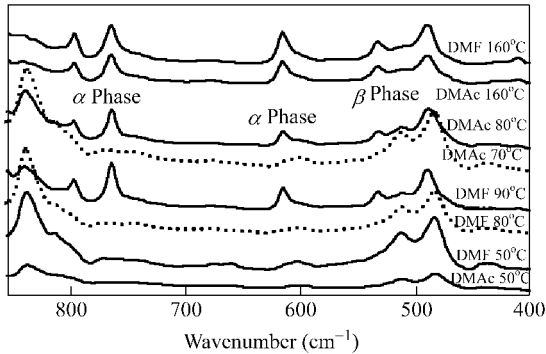


Fig. 3 FT-IR spectra at different annealing temperatures for PVDF films prepared from DMF and DMAc

随着热处理温度的升高, 当达到 80℃ 时, DMAc 体系的红外光谱(图 3)上出现了明显的  $\alpha$  相的特征吸收峰, 同时相应的  $F(\beta)$  值明显降低(图 2). 在偏光显微镜照片(图 4)上也出现了较大的球晶颗粒. 而此时 DMF 体系的  $F(\beta)$  值仍保持较高的水平, 红外光谱图(图 3)上尚未出现明显的  $\alpha$  相特征吸收. 直至温度升至 90℃ 时,  $\alpha$  相的特征吸收才变得明显, 同时  $F(\beta)$  值迅速降低(图 2), 出现较大的球晶颗粒.

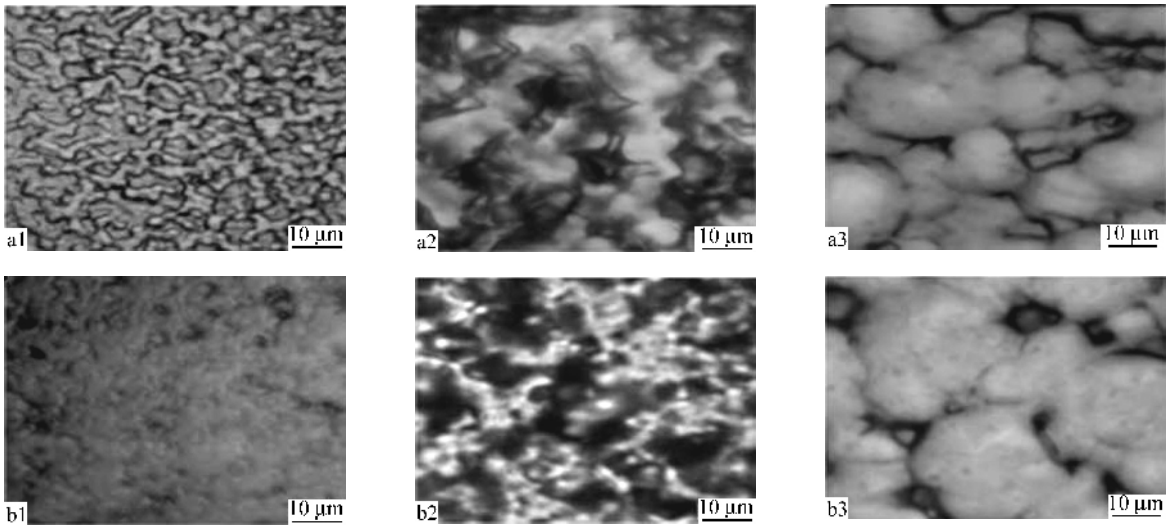


Fig. 4 Optical micrographs at different annealing temperatures for PVDF films prepared from DMAC(a1 ~ a3) and DMF(b1 ~ b3)  
a1) 50℃ ;a2) 70℃ ;a3) 80℃ ;b1) 50℃ ;b2) 80℃ ;b3) 90℃

基于上面的分析,可以得出以下结论,即热处理温度和溶剂均对 PVDF 的结晶有明显的影响. Salimi 等<sup>[4]</sup>认为,带酰胺基团的溶剂由于酰胺基团的电子共振使得胺基带正电荷,可与 PVDF 分子链中的氟原子产生较强的静电相互作用,使得在低温下, PVDF 分子链易于被扭转而形成反式构象( $\beta$ 相),高温下则易于形成稳定的 $\alpha$ 相.这也和我们的实验结论基本一致.但是如前文所述,在实验中还发现 DMF 和 DMAc 体系在不同温度结晶时,有临界转变温度区域的存在(图 2,图 3),即在该区域内, $\beta$ 相含量  $F(\beta)$  值迅速降低,同时 $\alpha$ 相含量急剧增加,结晶颗粒转变为尺寸较大的球晶(图 4),类似的结论见有文献报道.初步的结论认为是由于在临界温度区域,溶剂的挥发性、体系内相互作用力的突变等因素使得有利于形成 $\alpha$ 相.进一步的研究工作仍在进行中.

2.3 厚度对结晶的影响

具有厚度梯度样品的偏光显微镜照片(图 5)显示,样品结晶形态存在着显著的厚度依赖性,厚度较大的区域,结晶颗粒大而拥挤,呈现明显的十字消光图案.对比之下,较薄区域的结晶颗粒小而稀疏.本实验中,通过偏光观察测得样品临界区域的厚度大约为 50  $\mu\text{m}$ .

研究表明<sup>[13-15]</sup>,聚合物的结晶存在临界厚

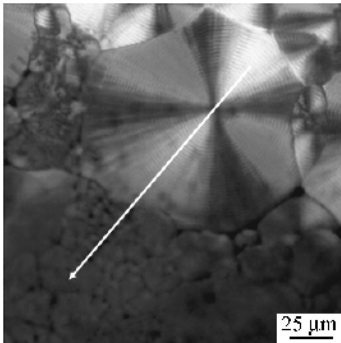


Fig. 5 Optical micrographs at 150℃ annealed for 30 min for PVDF films prepared from DMAc  
The arrow indicates the decreasing film thickness.

度,样品越薄,受限作用越明显,形成的结晶颗粒较小;反之,薄膜较厚时,有利于晶体生长,形成的结晶颗粒较大.

综上所述,通过对 PVDF 薄膜体系结晶行为的研究表明, PVDF 的结晶受制备溶剂、后期热处理温度和厚度等因素的影响.升高温度, $\beta$ 相含量  $F(\beta)$  值减小;温度低于 90℃ 时, PVDF-DMF 体系的  $F(\beta)$  值较 PVDF-DMAc 体系大,在 90 ~ 160℃ 之间时情况则相反,且两种体系的  $F(\beta)$  值分别在约 90℃ 和 80℃ 发生“突变”.同时,结晶发展还明显受到膜厚度的影响,厚度越大,结晶越完善.

## REFERENCES

- 1 Gregorio Jr, Cestari M. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1994, 32: 859
- 2 Hsu T C, Geil P H. J Mat Sci, 1989, 24: 1219
- 3 Matsushige K, Nagata K, Imada S, Takemura T. Polymer, 1980, 21: 1391 ~ 1397
- 4 Salimi A, Yousefi A A. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2004, 42: 3487 ~ 3495
- 5 Maier G A, Wallner G, Lang R W, Fratzl P. Macromolecules, 2005, 38: 6099 ~ 6105
- 6 Chatrathi K K, Packirisamy M, Stiharu I, Nerguizian V. PVDF-actuated cylindrical waveguide-based optical attenuator. In: Jeetende A, Stiharu I, Packirisamy M, eds. Conference on MOEMS and Miniaturized Systems (38), San Jose, USA: SPIE, 2005. 5719 ~ 5726
- 7 Park J, Kong J, Kim D, Kim J, Kim D. Composites Sci and Tech, 2005, 65: 241 ~ 256
- 8 Kim D, Sun Y, Yun S, Lee S, Kim B. J Biomechanics, 2005, 38: 1359 ~ 1363
- 9 Neidhöfer M, Beaume F, Ibos L, Bernès A, Lacabanne C. Polymer, 2004, 45: 1679 ~ 1688
- 10 Peng Y, Wu P. Polymer, 2004, 45: 5295 ~ 5299
- 11 Salimi A, Yousefi A A. Polym Test, 2003, 22: 699 ~ 704
- 12 Matsushige K, Nagata K, Imada S, Takemura T. Polymer, 1980, 21: 1391 ~ 1397
- 13 Jones R L, Kumar S K, Ho D L, Briber R M, Russell T P. Nature, 1999, 400: 146 ~ 149
- 14 Frank C W, Rao V, Despotopoulou M M, Pease R F, Hinsberg W D, Miller R D, Rablot J F. Science, 1996, 273: 912 ~ 915
- 15 Fu Wanli (傅万里), Du Piyi (杜丕一), Weng Wenjian (翁文剑), Han Gaorong (韩高荣). Chinese J Mat Research (材料研究学报), 2005, 19: 243 ~ 248

## THE EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON CRYSTALLIZATION OF POLY(VINYLIDENE FLUORIDE) FILMS PREPARED FROM POLY(VINYLIDENE FLUORIDE)/AMIDE SOLUTION

SONG Rui<sup>1,2</sup>, YANG Debin<sup>1</sup>, XIE Qiaoli<sup>1</sup>, HE Linghao<sup>1</sup>, LIU Baofei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemical Engineering & Material, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** The crystallization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films prepared from dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMAc) solution and subsequently annealed at various temperature was studied by FT-IR and optical microscope. The results indicate that the crystallization of PVDF film depends on solvent, annealing temperature and film thickness. For all samples the content of  $\beta$  phase,  $F(\beta)$ , decreases with elevating annealing temperature. When the annealing temperature is less than 90°C, the  $F(\beta)$  of PVDF-DMF system is higher than that of PVDF-DMAc system; however, at 90 ~ 160°C, a reversed observation is obtained. For the two systems, interestingly, the  $F(\beta)$  decreases drastically at the region of ca 90°C and 80°C, respectively. In addition, the crystallization of PVDF is also affected by film thickness, higher film thickness will make the spherulite more resolved.

**Key words** Polyvinylidene fluoride, Crystallization, Film thickness, FT-IR spectrum