

淬火温度对聚偏氟乙烯形态结构的影响*

陈 晔 杨 德才

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 用透射电子显微镜 (TEM) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等方法研究了结晶温度对聚偏氟乙烯 (PVF₂) 晶相结构的影响。结果表明, 从 PVF₂ 熔体高速淬火到较低温度等温结晶可直接生成 β 相结晶, 临界淬火温度为 30℃。淬火温度在 40—70℃ 时, α 和 β 相共存。当淬火温度较高时 (80—150℃), 生成 α 相结晶。在淬火温度高于 165℃ 时, 则得到 PVF₂ 的 γ 相结晶。

在临界温度以下淬火的 PVF₂ 薄膜含有 β 相微晶, 而高于临界淬火温度时则生成 α 相或 γ 相的片晶或球晶结构。

关键词 聚偏氟乙烯、形态结构

近十几年来, 聚偏氟乙烯 (PVF₂) 在材料科学领域引起人们的特别关注, 原因在于它的压电性、热电性和复杂多变的晶型结构。PVF₂ 至少有四种晶相, α 、 β 、 γ 和 δ 相。 α 相是来自 PVF₂ 熔体结晶过程的最普通晶相。 γ 相往往由高温结晶 (170℃) 而得。 δ 相是高电场极化时 α 相向 β 相转化过程的中间晶相。PVF₂ 的四种晶相中, β 相最为重要, 原因是它与该材料的压电性和热电性直接相关。通常情况下, β 相不能从 PVF₂ 熔体直接获得, 而是通过拉伸形变^[1]或高电场极化^[2], 由 α 相经固相转化而成。最近, 我们通过高速淬火的方法成功地从 PVF₂ 熔体直接制得了 β 相结晶^[3-5], 从而开辟了制备 β 结晶的新路径。

1 实验部分

1.1 薄膜制备

实验中所用 PVF₂ 由 Polysciences 公司提供, $MW = 5 \times 10^5$ 。用溶液浇铸方法制备不同厚度的 PVF₂ 薄膜, 此膜用作温度处理和结构表征。用于 TEM 观察的样品厚度约 50—100nm, 用于 FTIR 分析的膜厚度约 10 μ m。

1.2 高速淬火过程

将薄云母片支持的 PVF₂ 薄膜放入 220℃ 烘箱中熔融 10 分钟, 然后迅速淬火到不同介质中 (液氮+酒精、水或甘油), 温度范围为 -30—165℃。淬火后试样的退火在 120℃ 烘箱中进行。

1.3 结构表征

日立 H-600 型透射电子显微镜 (操作电压 100kV) 被用于表征经不同温度处理的

* 1992-09-21 收稿; 国家自然科学基金资助课题

PVF₂ 薄膜的形态结构。FTIR 分析在 Digilab FTS-20E 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。

2 结果和讨论

图 1 是不同温度淬火并经 120℃ 退火 (24h) 的 PVF₂ 薄膜的明场欠焦电子显微图。当淬火温度在 30℃ 以下时 (图 1a,b), 只观察到 PVF₂ 的微晶结构 (欠焦成像时, 图中的暗点代表结晶区)。微晶的尺寸约为 10nm。当淬火温度在 40—70℃ 时, 除微晶外, 同时出现了不规则排列的片晶结构 (图 1c 中的暗线)。其片晶的厚度与 30℃ 以下淬火样品的微晶厚度相同, 但宽度大到近百纳米。当淬火温度在 80—150℃ 时 (图 1d,e), 则生成典型的片晶和球晶结构。随着淬火温度的提高, 片晶和球晶的尺寸增大。当淬火温度在 165℃ 时, 生成完整的大球晶结构 (图 1f)。

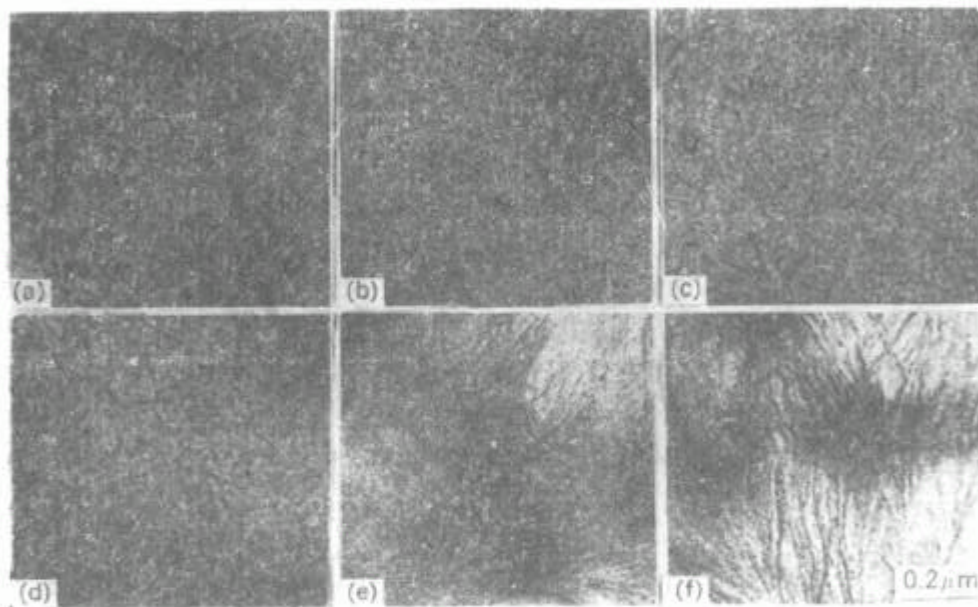


Fig. 1 Bright-field electron micrographs (taken under defocus) of PVF₂ films quenched and then annealed (120℃, 50h). The quenching temperatures are (a) -30℃, (b) 30℃, (c) 50℃, (d) 85℃, (e) 140℃, (f) 165℃

图 2 是不同温度淬火并经 120℃ 退火 (24h) 的 PVF₂ 薄膜的电子衍射图。当淬火温度低于 30℃ 时 (图 2a), 只有 (200)、(110)、(001)、(111) 和 (201) 代表 β 相结晶特征的衍射环, 证明了 PVF₂ 在较低温度下淬火主要生成 β 相结晶。将淬火温度升高到 80—140℃ (图 2b), 出现 (020)、(110) 和 (200) 代表 α 相结晶特征的衍射环。淬火温度继续升高到 165℃ 时, 出现 (020) 和 (110) 代表 γ 相结晶特征的衍射环。

图 3 是不同温度淬火并经 120℃ 退火 (24h) 的 PVF₂ 薄膜的 FTIR 谱图。对于 PVF₂ 不同晶相 (α 、 β 和 γ) 的红外光谱已做了大量的研究工作^[6,7]。在 530、615、765、795、855、975、1214 和 1383cm⁻¹ 的振动带相当于 α 相结晶。位于 470、510、840 和 1280cm⁻¹ 的谱带为 β 相结晶。而 430、510 和 840cm⁻¹ 的振动带则为 γ 相结晶。根据最新的证据^[8],

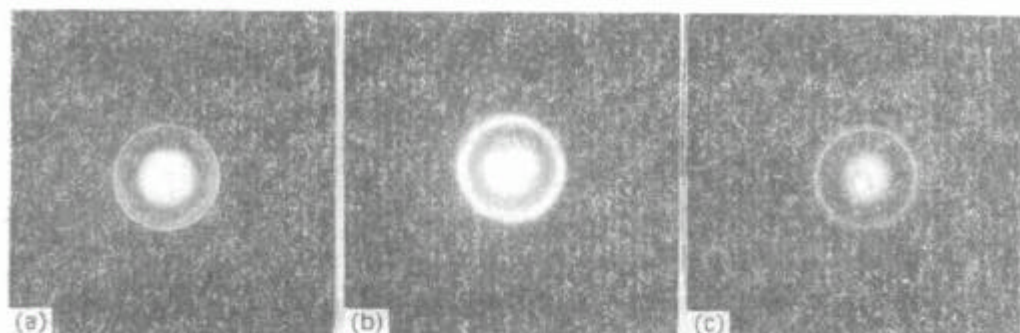


Fig. 2 Electron diffraction patterns of PVF₂ films quenched and then annealed.
The quenching temperatures are
(a) 0°C, (b) 140°C, (c) 165°C

510 和 840 cm^{-1} 的谱带应是 PVF₂ 分子反式构象序列 (TTT 序列) 的特征, 因此, 它们同时归属于 β 和 γ 相结晶^[9].

图 3 指出, PVF₂ 薄膜的振动带强烈地依赖淬火温度。当淬火温度在 30°C 以下时, 主要呈现 β 相结晶的特征, 位于 470、510、840 和 1280 cm^{-1} 的谱带较强 (图中虚线箭头所示)。此处的 510 和 840 cm^{-1} 谱带应为 β 相的特征峰, 因为在这种情况下不具

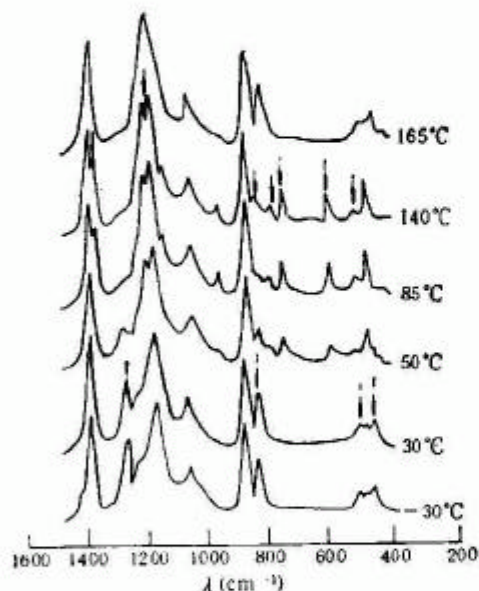


Fig. 3 FTIR spectra of PVF₂ films quenched at various temperatures (solid and broken arrows point out characteristic bands of α and β phase, respectively)

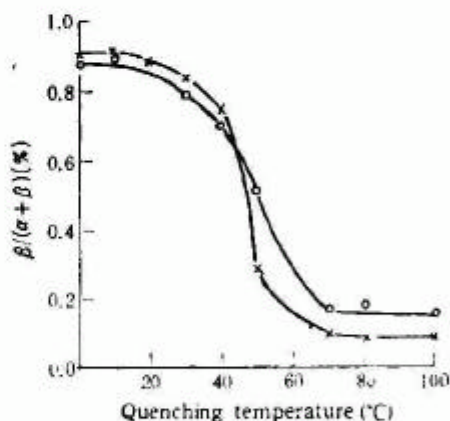


Fig. 4 Dependence of relative amount of β phase, $F(\beta)$, on quenching temperature; x-annealed; o-quenched
x-Annealed; o-Quenched

备生成 γ 相结晶的条件。而代表 α 相结晶的谱带如 530、615、765、795、855、975、1214 和 1383 cm^{-1} 等几乎完全消失。这里我们把生成 β 相为主要的最高淬火温度 (30°C) 称为 β 相的临界淬火温度。当淬火温度在 40—70°C 范围时, β 结晶和 α 结晶共存。淬火温度进一步升高到 80—150°C 时, 则完全为 α 结晶的特征, 图中实线箭头指示的 530、615、765、795、855、975、1214 和 1383 cm^{-1} 为 α 相振动带。而当淬火温度高达 165°C 时, 代表 α 相结晶的谱带完全消失, 而 510 和 840 cm^{-1} 的谱带较强, 同时出现 430 cm^{-1} 谱带, 反映了 γ

相结晶的特征。

关于淬火处理的 PVF₂ 薄膜中 β 相结晶在总结晶中 (α 加 β 相) 的相对量可通过下式来计算^[4]:

$$F(\beta) = D_{510} / (D_{510} + 0.81D_{530})$$

其中: $F(\beta)$: β 相结晶的相对量

D_{510} : β 相的 510 谱带的吸收强度

D_{530} : α 相的 530 谱带的吸收强度

不同温度淬火及其退火后样品的 $F(\beta)$ 值示于图 4。结果表明, PVF₂ 熔体在 β 相的临界温度以下淬火, 其 β 相相对含量高达 90%, 退火后 $F(\beta)$ 略有增加。相反, 在临界温度以上淬火 (40℃ 以上), 样品中则以 α 相结晶为主, 退火后也主要表现为 α 相结晶增加。

参 考 文 献

- [1] Osaki S, Ishida Y. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1975, 13:1071
- [2] Newman B A, Yoon C H, Pea K D, Scheinbeim J I. *J Appl Phys*, 1979, 50:6095
- [3] 陈晔, 杨德才. 高分子学报, 1992, 3 354
- [4] Oka Y, Koizumi N. *Bull Inst Chem Res Kyoto Univ*, 1985, 63:192
- [5] Hsu C C, Geil H P. *Polymer Communications*, 1986, 27: 105
- [6] Kobayashi M, Tashiro K, Tadokoro H. *Macromolecules*, 1975, 8:158
- [7] Bachmann M A, Gordon W L, Koenig J L, Lando J B. *J Appl Phys*, 1979, 50:6106
- [8] Yang D C, Thomas E L. *J Mater Sci Lett*, 1984, 3:929
- [9] Shu S L, Lu F J, Waldman D A, Muthukumar M. *Macromolecules*, 1985, 18:2583

EFFECT OF QUENCHING TEMPERATURE ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLY(VINYLDENE FLUORIDE)

CHEN Ye, YANG Decai

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Effect of crystallization temperature on the crystalline structure of poly (vinylidene fluoride) PVF₂ has been investigated by TEM and FTIR. Low quenching temperatures (30℃) induce β phase formation of PVF₂ directly from the melt. When the quenching temperature is in the range of 40—70℃, α and β phases coexist in the film. α phase PVF₂ is normally obtained at the temperatures from 80 to 150℃, while the γ phase is produced at higher temperature (165℃).

Key words Poly (vinylidene fluoride), Crystalline structure