

聚偏氟乙烯熔体结晶行为和高温极性相的产生

刘 刚¹ 肖立华¹ 付 超²

(1.中航工业第一飞机设计研究院标准材料研究所,西安 710089;

2.中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

摘 要 利用能够准确控温的热台进行聚偏氟乙烯(PVDF)熔体中等温结晶的研究,并用带有相机的偏光显微镜记录了不同温度下等温结晶的球晶生长过程,在 150℃ 和 155℃ 条件下等温结晶获得尺寸较小的 α 相球晶,在 160℃ 和 165℃ 条件下结晶初期获得 α 相球晶,在结晶后期(约 60min)后在 α 相球晶的边缘出现尺寸很小的 γ 相球晶。根据偏光显微镜的观察结果获得 α 相和 γ 相的结晶速率,并计算出 α 相和 γ 相的结晶活化能, α 相的结晶活化能为 -54kJ/mol , γ 相的结晶活化能为 -140kJ/mol ,说明 α 相为熔体等温结晶的热力学稳定相, γ 相为热力学不稳定相。

关键词 聚偏氟乙烯,熔体结晶,结晶速率,结晶活化能

Crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride) from melt and formation of polar phase with high melt temperature

Liu Gang¹ Xiao Lihua¹ Fu Chao²

(1.First Aircraft Design and Research Institute of AVIC,Xi'an 710089;

2.Changchun Institute of Applied Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Changchun 130022)

Abstract The isothermal crystallization behavior of PVDF were investigated using a hot stage with accurate temperature.The spherulites growth process at different crystallization temperature was recorded by a polarized optical microscopy (POM) with a camera.At 150℃ and 155℃,the obtained α -spherulites were very small.At 160℃ and 165℃,the α -spherulites was obtained at initial stage and γ -spherulites appeared at the edge of α -spherulites at later period (about 60min).The crystallization rates at different temperature were obtained from POM results.The crystallization activation energy was calculated thereby.The crystallization activation energy was -54kJ/mol for α phase and -140kJ/mol for γ phase,indicating that α phase was thermodynamics stable and γ phase was thermodynamics unstable when crystallized from melt.

Key words poly (vinylidene fluoride),crystallization from melt,crystallization rate,crystallization activation energy

聚偏氟乙烯(PVDF)是压电高分子材料,广泛应用于传感器、致动器和发电机等领域^[1]。PVDF的分子构象为 TG^+TG^- 的 α 相分子链无极性,无电活性; β 相分子构象为 TTTT,在垂直于分子链的方向上存在偶极子,其电活性由此体现;而 γ 相分子构象为 $\text{TTTG}^+\text{TTTG}^-$,电活性介于 α 相和 β 相之间^[2]。 β 相可由 α 相经拉伸后获得,或从熔体中淬冷获得。两种热力学稳定的 γ 相,其中一种可在较高温度(155~165℃)的等温结晶条件下获得,熔点约 180℃;另一种 γ 相可在接近 PVDF 熔点的温度退火获得,由 α 相在高温下转变而成,这种 γ 相的

熔点很高,约 190℃^[3-4]。观察 PVDF 从熔体中结晶的过程,并研究球晶结构、相组成以及各晶相的结晶动力学之间的关系,对探讨 PVDF 的结晶行为,以及明确各晶型的形成条件具有十分重要的意义。本研究采用偏光显微镜观察 PVDF 在不同温度下的等温结晶时球晶的生长过程,并根据偏光显微镜观察的球晶尺寸随时间变化的过程可以获得 α 相和 γ 相的球晶生长变化,阐述不同晶型的形成的动力学过程,明确不同晶型的结晶活化能和热稳定性。并对高温下结晶能够获得 γ 相进行了证明,并分析了其热转变行为。

1 实验部分

1.1 原料

PVDF(KF-1000), 日本吴羽公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF), 阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器

热台(LTS 350 型), 英国林肯公司; 偏光显微镜(DM2500 P 型), 德国徕卡公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70 型), 德国布鲁克公司; 差示扫描量热仪(DSC, Q20 型), 美国 TA 公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司。

1.3 样品制备

PVDF 薄膜由溶液涂膜方法制得。首先将 PVDF 颗粒料溶于 DMF 中, 配制成 PVDF 用量为 20%(wt, 质量分数, 下同)的溶液, 将此溶液均匀涂于依次经丙酮、乙醇、去离子水清洗的玻璃板上。然后, 将上述带有薄膜的玻璃板置于真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)在 120℃ 条件下进行烘干, 溶剂要求完全挥发。

1.4 样品表征

采用热台(LTS 350 型, 英国林肯公司)在氮气气氛条件下, 对 PVDF 薄膜的等温结晶进行研究, 首先将 PVDF 在 200℃ 条件下熔融 5min 后, 然后迅速淬冷(30℃/min)至相应的结晶温度(分别为 150℃、155℃、160℃、165℃)并保持足够长的时间。采用偏光显微镜(DM2500 P 型, 德国徕卡公司)对样品的球晶生长过程进行观察, 并将图像记录下来。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70 型, 德国布鲁克公司)对等温结晶后样品的结晶构象进行表征。采用差示扫描量热仪(DSC, Q20 型, 美国 TA 公司)测试样品的热转变温度。

2 结果与讨论

2.1 不同结晶温度的球晶结构分析

PVDF 从熔体中直接结晶, 如无其他特殊的结晶条件, 都会以 α 相结晶, α 相的球晶结构是聚合物球晶的典型结构, 呈现完整的十字消光现象, 结晶完全后球晶边缘相互碰撞, 球晶的呈多边形的形状^[5]。

PVDF 薄膜在不同温度等温结晶的偏光显微图见图 1。从图可以看出, 球晶的尺寸随着结晶温度的升高而增大, PVDF 在 150℃[见图 1(a)]和 155℃[见图 1(b)]条件下等温结晶获得尺寸较小的球晶, 这种球晶结构为 α 相, 在 160℃[见图 1(c)]和 165℃[见图 1(d)]条件下等温结晶获得两种球晶结构, 一

种比 155℃ 条件下结晶获得的球晶尺寸更大的 α 相, 另一种为生长于尺寸较大的 α 相球晶边缘且尺寸很小的球晶结构, 这种球晶结构应为 γ 相, 在 165℃ 条件下结晶获得 α 相和 γ 相的球晶比在 160℃ 条件下结晶获得的体积都大。

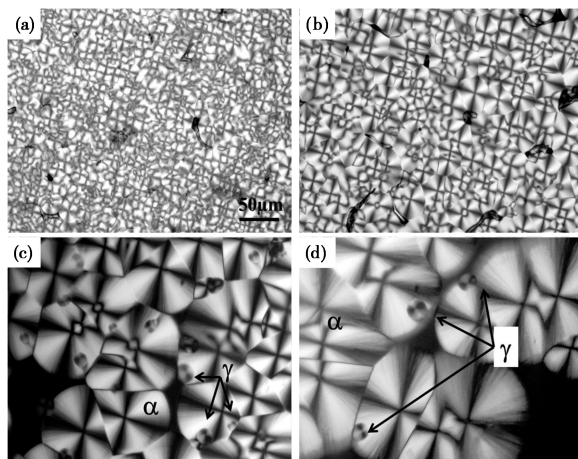


图 1 PVDF 薄膜不同温度等温结晶的偏光显微图
[(a)150℃; (b)155℃; (c)160℃; (d)165℃]

PVDF 薄膜 165℃ 等温结晶不同时间的偏光显微图见图 2。从图可以看出, α 相晶核较早出现, 并随着结晶时间的增加球晶尺寸增大, 在 165℃ 条件下等温结晶约 60min 后在 α 相球晶边缘出现尺寸很小的球晶[见图 2(c)], 这种球晶结构为上述所说的 γ 相, 这种结晶结构在体系经历很长时间的高温

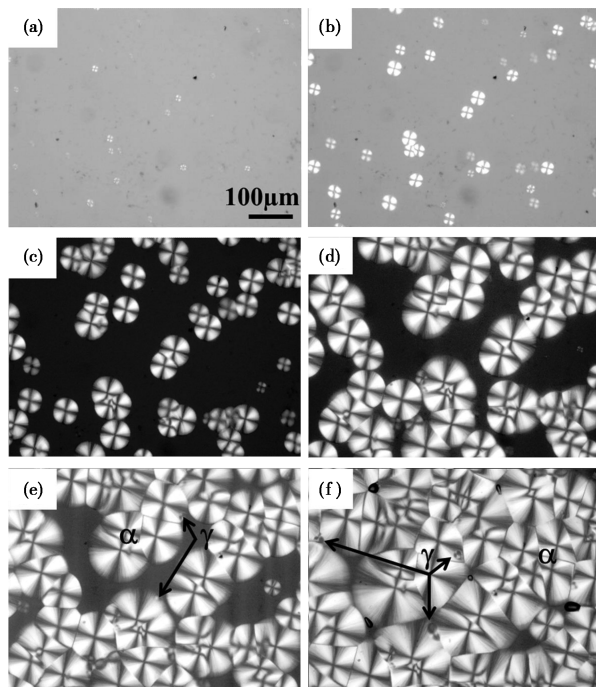


图 2 PVDF 薄膜 165℃ 等温结晶不同时间的偏光显微图
[(a)10min; (b)30min; (c)60min; (d)90min; (e)120min; (f)160min]

状态后,才缓慢出现,这种结晶状态导致其具有较高的热稳定性。

2.2 不同晶型的球晶变化和结晶动力学分析

观察不同温度条件下的等温结晶的球晶生长过程,所有成核点在同一时间出现,且不随着结晶过程发生变化,较低的结晶温度成核密度高,较高的结晶温度成核密度低。之后球晶的尺寸随着时间增加呈线性增长态势,因此可以做出 α 相和 γ 相的球晶尺寸随着时间增长的关系图,表明不同晶型的生长速率及结晶动力学的关系。

PVDF薄膜的 α 相和 γ 相在不同温度下等温结晶的球晶变化曲线见图3。从图可以看出, α 相球晶在较低的温度下生长速率高,在较高温度和较长时间条件下才出现晶核,且球晶生长速率较低,最终生长为尺寸较大的球晶; γ 相球晶在160℃和165℃条件下在等温结晶的后期出现,且球晶生长速率很低,尤其是在165℃的高温条件下。

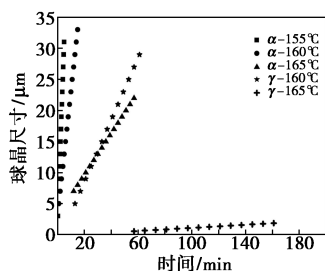


图3 PVDF薄膜的 α 相和 γ 相在不同温度下等温结晶的球晶变化曲线图

根据阿伦尼乌斯方程^[6],计算球晶生长速率见式(1)。

$$G = A \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (1)$$

式中, G 为球晶生长速率, $\mu\text{m}/\text{min}$; E 为活化能, kJ/mol ; A 为活化能指前因子, $\mu\text{m}/\text{min}$; R 为摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K 。

式(1)取对数后见式(2)。

$$\ln G = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (2)$$

式中, $\ln A$ 为截距。

通过计算得到 α 相的结晶活化能为 $-54\text{kJ}/\text{mol}$, γ 相的结晶活化能为 $-140\text{kJ}/\text{mol}$ 。 α 相从熔体中结晶所要吸收的热量低于 γ 相从熔体中直接结晶所要吸收的热量,因此PVDF从熔体中结晶更易获得 α 相,也就是说 α 相在这种结晶条件下是热力学稳定相,而 γ 相需要较为苛刻的结晶条件,需要在较高温度下保持很长时间才能获得 γ 相的晶核,且球晶生长速率很低,因此 γ 相为此结晶条件下的热力学

不稳定相。

2.3 高温条件下 γ 相结晶的分析

PVDF薄膜在不同温度下等温结晶后的FT-IR谱图见图4。从图可以看出,PVDF薄膜在不同温度下等温结晶后,都呈现吸收强度很高的 α 相特征振动峰612、763、795、975、1211 cm^{-1} ,但在160℃和165℃条件下结晶后出现了 γ 相的特征峰810、833、1232 cm^{-1} ^[7],而且在165℃条件下等温结晶的 γ 相特征峰较160℃条件下的强度高,说明PVDF薄膜在160℃和165℃等温结晶后能够获得 γ 相,且165℃获得的 γ 相含量比160℃的高。

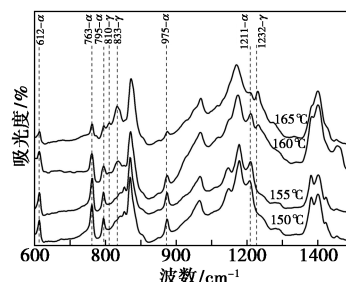


图4 PVDF薄膜在不同温度下等温结晶后的FT-IR谱图

PVDF薄膜不同温度等温结晶后的DSC一次升温曲线见图5。从图可以看出,在150℃和155℃条件下结晶的PVDF薄膜只有一个熔融转变,温度为168℃,说明其为 α 相;在160℃和165℃条件下结晶的PVDF薄膜有3个熔融转变,温度分别为163℃、173℃和180℃,其中163℃和173℃仍为 α 相的熔点,180℃为 γ 相的熔点,可以证明 γ 相的热稳定性比 α 相高。

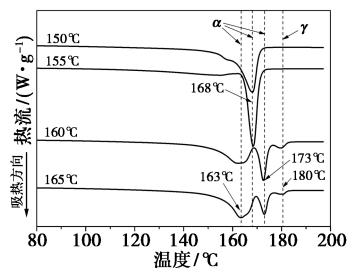


图5 PVDF薄膜不同温度等温结晶后的DSC一次升温曲线图

3 结论

利用能够准确控温的热台进行PVDF薄膜从熔体中等温结晶的研究,并记录了不同温度(150℃、155℃、160℃、165℃)条件下等温结晶的球晶生长过程,在150℃和155℃条件下等温结晶获得尺寸较小

(下转第175页)