

凝固条件对聚偏氟乙烯膜结构的影响

武利顺 孙俊芬 王庆瑞

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海,200051)

摘要:通过改变凝固浴的组成和温度研究了聚偏氟乙烯膜的形态结构和结晶结构,凝固浴的组成对 PVDF 膜形态及结晶结构的影响更为剧烈。

关键词:PVDF 凝固浴 形态 晶型

中图分类号:TQ 342.59 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2004)06-0012-03

聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的耐腐蚀性和稳定性,它在化工环保领域的用量很大。PVDF 每个结构单元上有 2 个氟原子,氟原子的半径很小,极性大,故 PVDF 很容易结晶。一般认为,快速成膜的条件液-液双扩散速度很快,有利于指状孔的生成。成膜速度慢时,有利于海绵状结构的形成^[1-4],对 PVDF 膜晶型的研究则比较少。T. H. Young^[5]等研究了 PVDF 在用水或 1-辛醇做凝固浴时膜的结构。在膜的形成过程中,动力学因素占有重要地位。用水做凝固浴,在结晶过程成核以前,溶剂和非溶剂的质量迁移很快,就会发生液-液双扩散,使膜形成非对称结构;用 1-辛醇做凝固浴,聚合物从溶液中析出的时间较长,在液-液双扩散发生以前,会发生结晶,形成了一种“微粒”状的膜结构。LIAO Ping Cheng 等^[5,6]研究发现不同铸膜液组成所形成膜的结构有很大差异,但由 DSC 分析发现,各种膜都具有差不多相同的熔融焓,并且与 PVDF 原料的熔融焓相似。这说明在成膜过程中,PVDF 的结晶度保持不变,而结晶结构发生了变化。LIAO Ping Cheng^[7]还把在不同温度下制得的膜用 X 衍射法检测,发现低温时生成了 β 型和 α 型的混合晶型,高温时则生成了典型的 α 型晶型。另外,吴嘉真等^[8]用二甲基亚砜为溶剂在不同工艺条件下分别制得了以 α 型、 $\alpha + \beta$ 型、 β 型及 γ 型为主的 PVDF 薄膜,并给出了各个晶型典型的 X 衍射吸收峰。迄今为止发现 PVDF 有 3 种晶型的晶格结构^[9]。晶型 I 为平面锯齿链,晶格参数为: $a = 8.58 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 4.91 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 2.56 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。晶型 II 的分子构象为 TGTG', 晶格参数为 $a = 4.96 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 9.64 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 4.62 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。晶型 III 的晶格参数为: $a = 8.66 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 4.93 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 2.58 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\beta = 97^\circ$, 与晶型 I 有些相似。这 3 种之间并且可以相互转化(如图 1)^[9]。本实验采取 DMSO 为溶剂,通过改变凝固浴的组成和温度研究了 PVDF 膜的形态结构和结晶形式。

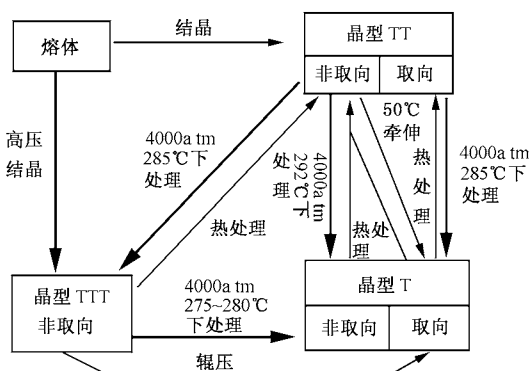


图 1 PVDF 晶型的相互转换图

1 实验部分

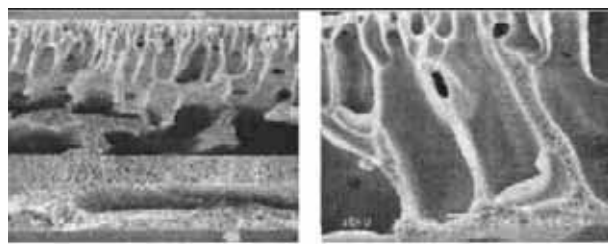
将定量聚偏氟乙烯(上海有机氟研究所,FR904)加入到定量二甲基亚砜(DMSO,分析纯,上海菲达试剂公司)中,先在 40 °C 下溶胀,然后在 80 °C 下溶解,溶液透明,总固含量为 15%。溶液经过滤、脱泡后在洁净的玻璃板上刮膜,控制蒸发时间 30 s 浸入凝固浴中成膜,将膜用蒸馏水充分漂洗干净。

将膜用日本理学 D/MAX γ B 型 X 衍射仪检测,在 2θ 为 0 ~ 40° 下观察衍射强度和衍射峰。用日本 JSM 5600LV 型扫描电镜观察膜的截面和表面形态。

2 结果与讨论

2.1 凝固浴温度对 PVDF 膜形态结构的影响

图 2(a)、(b)分别是在 25 °C 和 75 °C 下凝固浴为水时制得的膜截面的 SEM 照片。



(a)凝固浴(水)25℃膜 (b)凝固浴(水)75℃膜

图 2 凝固浴(水)膜的截面照片

由图2看出,温度升高,膜内部的空腔加大。75℃时形成了贯穿上下表面的大指状孔结构。因为膜的形成过程是铸膜液中溶剂向凝固浴扩散,而凝固浴中非溶剂向膜内部扩散的双扩散过程,当聚合物溶液中非溶剂达到一定浓度后,原来被溶剂包围的大分子就会发生卷曲,缠结而形成凝胶点。在较高的温度下,双扩散速度较快,膜的析出速度也较快,大分子在膜内部出现的凝胶点间的应力来不及充分消除,凝胶点就会聚集而形成较大的凝胶团,从而形成较大的空腔。由图3看出,用该方法制成的膜,其表面都有一层无孔致密的皮层,要使PVDF膜的表面形成有孔结构,必须添加其它添加剂或致孔剂。

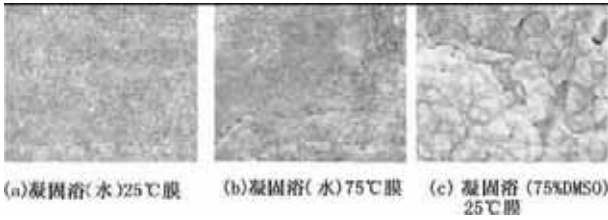


图3 膜的表面照片

2.2 凝固浴组成对PVDF膜形态结构的影响

由图4看出,当凝固浴为75%的DMSO水溶液时,膜中支撑层的孔结构为典型的海绵状结构。在这种情况下,凝固条件比较缓和,双扩散速度较慢,在膜内部大分子出现凝胶点以后凝胶点之

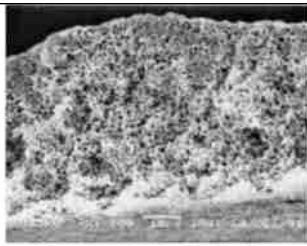


图4 凝固浴(75%DMSO)25℃膜的截面SEM照片

间的大分子链可以有足够的时间进行松弛,应力得到消除,各个凝胶点只能在较小的范围内吸引大分子而凝固,所以其内部空腔较小且比较均匀。而以水作为凝固浴时,因凝固条件剧烈,形成膜的支撑层则呈针状[图2(a)]或更大的指状[图2(b)]结构。

2.3 凝固浴组成对PVDF膜结晶形态的影响

由图5(a)和(b)看出,当凝固浴为75%的DMSO溶液时,其膜的X射线衍射图上表现为β晶型的衍射峰。在2θ为18.5°为020面衍射峰,2θ为20.65°为110面衍射峰。而在水中成膜时虽然出现了β晶型的020面和110面的衍射峰,但同时主峰的宽度增大,在2θ为36.4°处出现了峰状突起,这是α晶型的特征衍射峰,峰宽加大说明有α晶型的110面衍射的贡献,表明有α晶型生成,但晶型不太成熟。因为在凝固浴为75%的DMSO溶液时,溶剂和沉淀剂的双扩散速度较慢,膜的凝固速度也较慢,当大分子形成缠结点后,链段有足够的时间进行重排,因而生成相对稳定的β球晶。当凝固浴为水时,双扩散速度较快,链段就没有足够的时间进行重排,球晶的生长不完善,从而有不稳定α晶型的生成,此时的晶型为α-β混合晶型。由图3(c)和(a)看出,在DMSO溶液中成膜时,膜表面所形成的微球较大而且很明显,而在水中成膜时,其表面的微球较小且不明显。

2.4 凝固浴温度对PVDF膜晶型的影响

图5(c)为PVDF溶液在75℃的水中凝固时成膜的X射线衍射图谱,此时出现了β晶型的020面和110面衍射峰,峰宽进一步增大,并且向低角方向移动,2θ为36.4°处的峰已基本完善。表明此时生成的晶型以α晶型为主。出现了2θ为18.4°的α晶型

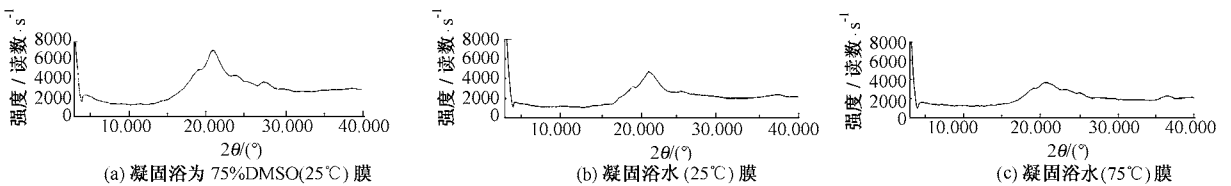


图5 膜的X射线衍射图

200面的衍射峰,2θ为20.13°的α晶型110面衍射峰和2θ为36.4°的α晶型的衍射峰。在75℃时膜的成型速度更快,链段就没有时间进行重排很难生成完整的β球晶,而只能生成较不稳定的α晶型。此时的晶型表现为典型的α晶型。说明在快速成膜的条件有利于α晶型的生成,这也与Liao Ping Cheng的实验结果相同^[7]。由图3(c)还看出,此时膜表面的微球结构很模糊。

3 结论

1.凝固浴的组成和温度对PVDF膜的形态结构影响很大,凝固浴的组成对PVDF膜的形态结构影响更加剧烈。双扩散速度较慢时,容易形成海绵状的支撑层,随着双扩散速度的增大,支撑层的海绵状结构逐渐向针状、指状结构过渡。

2.凝固浴的组成和温度对PVDF膜的晶型结构

也有较大影响,成膜速度慢时形成 β 晶型,在快速成膜的条件有利于 α 晶型的形成。

参 考 文 献

- 1 A. Bottino et al . Desalination ,1988(68) :167 ~ 177 .
- 2 C . A . Smolders et al . Journal of Membrane Science ,1992(73) :259 ~ 275 .

- 3 Tai-horny Young et al . Polymer ,1999(40) :5 315 ~ 5 323 .
- 4 S . P . Deshmuks et al . Journal of Membrane Science ,1998(150) :75 ~ 85 .
- 5 Liao Ping Cheng et al . Polymer , 1999(40) :2 395 ~ 2 403 .
- 6 Liao Ping Cheng et al . Journal of Polymer Science , Part B: Polymer Physics ,1999(37) :2 079 ~ 2 092 .
- 7 Liao Ping Cheng , Macromolecules ,1999(32) :6 668 ~ 6 674 .
- 8 吴嘉真等 . 高分子材料科学与工程 ,1988(5) :40 ~ 45 .
- 9 Ryozo et al . Polymer Journal ,1972(5) :591 ~ 610 .