

聚偏氟乙烯的晶体结构

顾明浩¹, 张 军^{1*}, 王晓琳²

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 介绍了聚偏氟乙烯(PVDF)三种主要的晶体结构: α 晶型、 β 晶型和 γ 晶型, 以及三种晶型之间的相互转换。同时简单介绍了 PVDF 的其它晶型。探讨了不同环境因素对 PVDF 三种晶型的影响, 并对利用 PVDF 晶型的多样性拓宽 PVDF 材料的运用提出分析和展望。

关键词: 聚偏氟乙烯; 晶体结构; α 晶型; β 晶型; γ 晶型

引言

聚偏氟乙烯(PVDF)因其优良的压电性、焦电性、高机械性、高绝缘性和耐冲击性, 应用非常广泛, 从简单的绝缘体、半导体到压电薄膜和快离子导体膜, 这主要由于 PVDF 晶型多样性的结果。PVDF 常见的晶体结构主要有三种: β (I)、 α (II)、 γ (III)。其中 α 晶型最为常见, β 晶型因其优良的压电性能受到广泛的关注。 γ 晶型为极性, 一般产生于高温熔融结晶。PVDF 三种晶型在不同的条件下产生, 又在一定的条件下相互转变, 因而 PVDF 因为晶型晶体结构的不同而显示不同的性能, 本文就 PVDF 三种主要晶型的产生条件和不同环境因素对三种晶型的影响进行了具体阐述。

1 PVDF 的主要晶体结构

1.1 α 晶型

α 晶型为单斜晶系, 晶胞参数为 $a=0.496\text{nm}$, $b=0.964\text{nm}$, $c=0.462\text{nm}$ ^[1]。 α 晶型的构型为 TGTG', 并且由于 α 晶型链偶极子极性相反, 所以不显极性^[2]。

1.1.1 α 晶型的产生 在一定的温度下以适当或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^[3]、二甲基甲酰胺^[4]、氯苯^[4]形成的溶液中结晶也可以得到 α 晶型的 PVDF。

1.1.2 结晶温度对 α 晶型的影响 结晶温度的高低直接影响结晶速度, 要得到完善的单晶, 结晶温度必须足够高, 或者过冷程度(即结晶熔点与结晶温度之差)要小, 使结晶速度足够快, 以保证分子链的规整排列和堆砌^[5]。同时结晶温度对聚合物晶体结构也有影响, 在不同的结晶温度下, 聚合物大分子链以不同的构型排列, 呈现出不同的晶体结构。

对于 α 晶型的 PVDF 在不同温度的结晶行为, 可通过偏光显微镜观察其球晶生长情况, 在 $120^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 结晶, 随着结晶温度的升高, 球晶数量减少, 球晶尺寸增大, 球晶的生长速率增加, 而成核速率相应减少。当温度从 160°C 升高到 170°C , 球晶数量逐渐变小, 以致几乎为零, 但当结晶温度大于 170°C , 又出现球晶, 是 γ 晶型。说明当结晶温度高于 160°C , α 晶型消失, 所以 PVDF 在 160°C 下熔融结晶, 产生 α 晶型。从 220°C 熔融, 以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率, 通过 DSC 发现结晶峰值温度在 130°C , 说明 α 晶型最快结晶温度在 130°C ^[6]。

Pawel 等^[7]发现 PVDF 在 155°C 结晶只有 α 晶型存在, 当结晶温度在 160°C 以上, α 晶型和 γ' 晶型同时存在(当在高温下, 当 α 晶型转变为 γ 晶型时, 此时的 γ 晶型称为 γ' 晶型), 在更高的温度下, 只有 γ 晶

基金项目: 江苏省高校无机及其复合新材料重点实验室资助项目;

作者简介: 顾明浩(1981-), 江苏南通人, 男, 硕士研究生, 主要从事热致相分离法制备聚偏氟乙烯微孔膜的研究;

* 通讯联系人

型。所以, α 晶型 PVDF 在高温结晶时可以转变为 γ 晶型, 此结果与上述结论吻合。

1.1.3 热历史对 α 晶型的影响 对于半结晶的高聚物, 如聚碳酸酯、乙烯-辛烯共聚物、聚醚醚酮等, 通过一定的热处理后, 会出现低温结晶峰, 一般称为聚合物的次结晶(secondary crystals)。Alizadeh 和 Marand 等^[8,9] 认为这是介于低温熔融温度(T_m^{low})和高温熔融温度(T_m^{high})间的不稳定结晶的形成。将 α 晶型的 PVDF 在三种温度 23℃、60℃、100℃下退火, 通过 DSC 发现 PVDF 不同程度地出现低温结晶峰。退火温度越低, 在同一时间下结晶峰越向低温靠近; 在同一退火温度下, 随着退火时间的增加, 结晶峰变得越发明显, 并向高温区偏移^[10]。将不同退火温度下的退火时间与结晶峰值做图, 发现与 Marand^[9] 等推断的公式一致, 即 $T_m^{\text{low}} - T_x = A(T_x) + B(T_x)\ln(t_x)$

T_m^{low} : 退火峰值温度; T_x : 退火温度; t_x : 退火时间。

Neidhöfer 等^[10] 发现斜率 $B(T_x)$ 随着 T_x 的增加而线性减少, 将其外推到零得到 $T_\infty = 155^\circ\text{C}$, 这与热活化过程矛盾, 但与 Marand 等^[8] 的次结晶动力学机理一致, 这证明了退火峰是低吸热峰与退火形成的 PVDF 次结晶的熔融有关。

而 Marega 等^[11] 在 120~155℃对 PVDF 进行退火, 通过 DSC 发现双熔融峰, 随着退火温度的增加, 低温熔融峰向高温熔融峰靠近, 低温熔融焓增加, PVDF 的结晶度增加, 但高温熔融峰的变化不大。而宽角 X 射线衍射(WAXS)实验显示上述退火过程虽然产生双熔融峰, 却只发现 α 晶型, 因此双熔融峰并不能说明有超过一种的晶型存在。所以退火作用是导致结晶区中片晶厚度的增加, 使得结晶更加完善。低温熔融峰被认为是退火过程中的初始结晶, 而高温熔融峰则是热处理过程的重结晶。

1.1.4 链缺陷对 α 晶型的影响 PVDF 中广泛存在分子链的缺陷, 在自由基聚合反应中, 单体偏氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CH}_2$)以反式生长而不是在同一方向上生长。从而导致头-头(Head-Head, HH)键的缺陷($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)以及尾-尾(Tail-Tail, TT)键缺陷($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 对于 PVDF 大分子链, 头-头键一般与尾-尾键相连, 所以链缺陷单元由 HHTT 序列构成, 缺陷单元一般不会超过整个链结构单元的 3.5~6mol%。当缺陷单元在 11mol% 以下, 利于 α 晶型的生长, 而超过 11mol%, 则利于 β 晶型的生长^[12]。当 HHTT 占 11.4~13.1mol%, PVDF 中 α 和 β 晶型的同时存在, HHTT 超过 15.5mol%, 只有 β 晶型^[13]。 β 晶型的含量与 HHTT 的量和结晶温度成正比。

2 β 晶型

β 晶型为正交晶系, 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^[14], 所以 β 晶型显极性, 是 β 型 PVDF 显示较强的电性能原因所在。

2.1 β 晶型的产生

一般通过机械拉伸 α 晶型的 PVDF, 产生晶型的转变, 可以得到 β 晶型的 PVDF, 这种转变很大程度上受机械形变(mechanical deformation)的影响^[15,16]。由于其晶胞中含有反式链, 显示出较强的压电性和较高的机械性能, 所以 β 型的 PVDF 被广泛运用于传感器和控制机构。 β 晶型的 PVDF 还可以在其它多种条件下产生。

2.1.1 附生结晶 附生结晶为一种结晶物质在另一种晶体基底上的取向结晶, 实际上是一种表面诱导的取向结晶现象^[17]。Lovinger^[18] 在 180℃下将 0.1% PVDF 与 DMF 形成溶液, 以溴化钾为基底, 观察到 PVDF 的附生现象。通过光学显微镜发现, 在 KBr 基底上, PVDF 分子链沿卤化物[110]方向上形成片晶, 呈现交错的草席状织构, 并证其实晶型为 β 晶型。

2.1.2 溶液结晶 PVDF 与其良溶剂在室温下形成的均匀溶液, 在一定的温度范围内会形成 β 晶型。Gregorio 等^[6] 通过红外光谱发现 20% 的 PVDF 在二甲基甲酰胺(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。

2.1.3 高压熔融结晶 β 型的 PVDF 也可以在室温常压下, 通过机械拉伸得到, 但是拉伸后 PVDF 薄膜厚度较薄, 含有许多 GT 构型的链结构缺陷, 所以结晶度和压电性能都偏低, 而在高温高压下产生的 PVDF 却有较高的压电性能。Matsushige 和 Takemura 等^[9] 首先在 400MP 的高压下, 得到伸直链 β 型片晶, 发现

在大气环境压力下, 熔点为 207°C , 比折叠链的 β 晶型的熔点高 17°C , 比折叠链的 α 晶型高 31°C 。Takeshi 等^[20] 在温度 $277^{\circ}\text{C} \sim 287^{\circ}\text{C}$, 压力在 $150\text{MPa} \sim 500\text{MPa}$ 的条件下研究 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。

2.1.4 共聚结晶 偏氟乙烯单体与其它单体进行共聚得到的共聚物显示较强的压电性能, 并且共聚物中的组成影响 PVDF 的晶型。例如在偏氟乙烯(VDF)/三氟乙烯(TrFE)形成的无规共聚物中, 当 VDF 含量为 $55\text{mol}\%$, 在 65°C 时材料显示铁电(Ferroelectric)相转变^[21]。转变温度随着 VDF 含量的增加而升高^[22]。VDF/TrFE 共聚物的转变机理在于低温的所有反式构型链在转变温度之上转变为 TG 和 TTTG 的旋光异构体^[22]。此外, 有文献报道^[23] 在偏氟乙烯与四氟乙烯的共聚物中当四氟乙烯的含量超过 $7\text{mol}\%$ 时, PVDF 由 α 晶型转变为 β 晶型。

2.2 退火对 β 型 PVDF 的影响

β 型的 PVDF 要显示其优良的电性能, 需要 PVDF 有较高的结晶度。退火是提高材料热稳定性和提高结晶度的热处理方式, 所以退火是提高 β 型 PVDF 的结晶度和电性能的最有效的方法之一。Takase 等^[24] 研究退火对拉伸型 β -PVDF 的影响, 发现随着退火温度的提高, PVDF 的介电常数和结晶度增加, 材料的电性能提高, 压电应力和应变常数明显增加, 剩余极化强度从 $56\text{mC}/\text{m}^2$ 增加到 $85\text{mC}/\text{m}^2$ 。但材料的弹性模量反而减少, 说明传统的弹性模型不能解释高温退火拉伸 PVDF 材料的结构形态。

Nakamura 等^[25] 探讨退火对固相挤出 β -PVDF 的影响, 结果发现, 当退火温度为 190°C , 并没有发现 α 晶型, 这是由于固相挤出是在高温下进行, α 晶型已经熔融, 没有足够的晶核来形成 α 晶型。在 160°C 退火只观察到很少量的 α 晶型。随着退火温度的增加, 剩余极化强度增加到 $100\text{mC}/\text{m}^2$, 材料模量增加到 14.3GPa , 薄膜取向度达到 0.998 。

所以对两种工艺而言, 尤其对固相挤出而言, 退火使得 β 晶型的含量得以增加, 提高了材料的结晶度, 从而提高 PVDF 的电性能和机械性能。

2.3 β 型 PVDF 的制备

β 型 PVDF 显示出较强的压电性和焦电性, 所谓压电性是在机械作用的压力或张力影响下, 因变形效应而呈现的荷电性质, 焦电性是温度变化时, 在晶体的某些结晶方向产生荷电的性质称为焦电性。所以对于制备 β 型 PVDF 在过去十年中一直受到广泛的关注。 β 型的 PVDF 可以通过冷拉伸、固相挤出以及碾磨三种工艺, 将 PVDF 由 α 晶型转变为 β 晶型。通过冷拉伸得到的 β 型的 PVDF 显示出较低的压电性能, 这是由于冷拉造成低结晶度和低规整的链方向性。所以制备高结晶度、高方向性的 β 晶型 PVDF 是近年来研究的热点, 这是 β 晶型 PVDF 发挥其优良的电性能关键所在。

2.3.1 拉伸 拉伸温度和拉伸比是制备 β 型 PVDF 的两个重要条件。Lando 等^[14] 最早研究拉伸 β 型 PVDF, 发现拉伸温度对 PVDF 薄膜的形态有很大影响, 在 50°C 拉伸, 只有 β 晶型存在, 当温度为 $120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$, 出现 α 晶型和 β 晶型的混合体, 且 α 晶型的含量随着拉伸温度的升高而增加。McGrath 等^[26] 发现拉伸比对 PVDF 晶型的转变有很大的影响, 随着拉伸比的提高, β 晶型的含量增加, α 晶型的含量减少, 并且 PVDF 的压电性和焦电性也随着拉伸比的增加而提高。拉伸比为 6.7 时, 焦电性和压电性与自然拉伸相比, 都提高 1.8 倍。研究拉伸导致相变的机理^[27] 认为晶型的转变产生于拉伸形变阶段, 此时材料的中心出现细颈(necking)现象。但随着拉伸温度的升高, 材料的屈服点, 也就是细颈现象变得不明显, 从而在高温下也显示不出晶型的转变。所以在高温拉伸下, 不发生晶型地转变, 而在冷拉伸下, 产生 α 晶型向 β 晶型的转变。但冷拉伸得到的 β 晶型也有其自身缺点, 由于冷拉得到的 PVDF 结晶度较低, 取向度较低, 显示出较低的压电性能。

2.3.2 固相挤出 由于冷拉伸得到的 β 型的 PVDF 结晶度较低, 要制备高方向性、高结晶度的 PVDF 比较有难度。一般的 PVDF 存在结构的缺陷, 聚合物链中含有一些头-头键合或尾-尾键合。Nakamura 等^[28] 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($20\mu\text{m}$), 挤出温度为 160°C , 挤出比为拉伸比为 8 , 得到结晶度为 $55\% \sim 76\%$, 取向度为 0.993 的薄膜, 该薄膜有较好的机械性能, 在拉伸方向上, 挤出模量为 8.3GPa , 拉伸强度 0.84GPa , 而高结晶度和高方向性带来的是较好的焦电性和压电性。与传统 β

型的 PVDF 相比, 方形滞后圈 (square hysteresis loop) 显得更突出, 剩余极化强度 (remnant polarization) 提高 1.5 倍。

Nakamura 等^[29]在上述基础上, 研究了挤出拉伸比对 β 型 PVDF 的影响, 结果发现随着挤出拉伸比的增加, 初始 α 型 PVDF 的凝胶薄膜逐渐转变为 β 型。当挤出拉伸比增加到 9 时, α 型 PVDF 完全转化为 β 型, 动态杨式模量增加到 10.5 GPa, 压电性和焦电性也明显增加, 结晶度提高到 73%~80%。最终得到的 β 型 PVDF 薄膜的机械性能和电性能与传统 β 型 PVDF 相比都得到大幅度提高。

2.3.3 碾磨 机械碾磨广泛运用于金属以及陶瓷材料, 而运用于聚合物材料的报道较少。通过碾磨可以对半结晶的高聚物的形态产生很大的改变, 不仅可以改变结晶度, 也可以改变晶型。Daniel 等^[30]首先运用碾磨的方法得到 β 型 PVDF 粉末, 并发现碾磨导致 α 型 PVDF 转变为 β 型, 碾磨后的 PVDF 粉末有较窄的粒径分布, 在低于熔融温度下压膜不会造成结晶度的降低以及晶型的变化。随着进一步的碾磨, PVDF 粉末的结晶度下降, 但碾磨是在粉末级别上是生产 β 型 PVDF 较好的工艺。

3 γ 晶型

3.1 γ 晶型的晶胞结构

γ 晶型由于其晶胞结构有许多争论, 一直受到关注。Hasegawa 等^[31]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, γ 晶型的晶胞为单斜, 晶胞参数为 $a=0.866\text{nm}$, $b=0.493\text{nm}$, $c=0.258\text{nm}$, 晶面夹角 $\beta=97^\circ$ 与 β 晶型的晶胞参数稍有不同。Bartenev 等^[32]在 200atm 的压力下发现另一种 γ 晶型, 它的链结构为螺旋形, 但是晶胞参数却与 β 晶型相似。Weinhold 等^[33]从溶液中成功得到高方向性、高分子量的 γ 晶型的 PVDF, 并推算出 γ 晶型的晶胞参数, $a=0.497\text{nm}$, $b=0.966\text{nm}$, $c=0.918\text{nm}$, 发现 a 、 b 值与 α 晶型的 a 、 b 相差不大, c 值是 α 晶型 c 值的两倍。上述 Weinhold 等发现的 γ 晶型, 通过光学衍射实验分析高温熔融结晶的 γ 晶型得到证实^[34], Weinhold 等又以 X 射线衍射, 通过分析溶液制备的 PVDF, 也证实上述的晶胞结构的存在^[35]。Lovinge^[36]通过 X 射线衍射观察 PVDF 的单晶, 得到 γ 晶型的晶胞参数为 $a=0.496\text{nm}$, $b=0.967\text{nm}$, $c=0.920\text{nm}$, 晶面夹角 $\beta=93^\circ$, 与 Weinhold 等发现的 γ 晶型的晶胞参数略有不同。

3.2 γ 晶型的产生

3.2.1 高温熔融结晶 γ 晶型一般产生于高温结晶, Lovinge 等^[36]在 $200^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ 的高温范围将 PVDF/二甲基甲酰胺 (DMF) 熔融 30min, 在 $160^\circ\text{C}\sim 165^\circ\text{C}$ 范围对 PVDF 进行重结晶, 得到 γ 晶型的 PVDF。

3.2.2 热处理 Lovinge^[37]在高温下对 α 晶型的 PVDF 在 $160^\circ\text{C}\sim 165^\circ\text{C}$ 进行退火, 得到 γ 晶型, 在不同环境压力下对 β 晶型的 PVDF 进行热处理也能产生 γ 晶型^[38]。

3.2.3 溶液结晶 PVDF 与二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基乙酰胺 (DMA)、二甲基甲酰胺 (DMF) 形成的溶液, 在高温熔融结晶, 也发现 γ 晶型^[9]。

3.3 结晶温度对 γ 晶型的影响

γ 晶型一般在高温结晶下产生, 但与 α 晶型不同, α 晶型在 160°C 下结晶产生, 而 γ 晶型的产生需要在比之更高的结晶温度。在 $150^\circ\text{C}\sim 155^\circ\text{C}$, 通过光学显微镜发现只存在强双折射以及紧密的条带状 α 晶型。155~160 $^\circ\text{C}$ 间, 出现球晶尺寸较小、双折射较弱的 γ 晶型, α 晶型也同时存在, 随着温度进一步升高, α 晶型熔融消失, γ 晶型球晶尺寸变大。Gianotti 等通过光学显微镜发现 PVDF 高于 150°C 结晶, 产生两种结晶结构, 一种为强双折射的紧密的环状结构, 另一种为弱双折射的较为分散的环状结构^[39], Prest 等^[40]发现 Gianotti 所提的第一种结晶结构在 172°C 开始消失, 随着温度的升高, 它的双折射现象仍然保留, 第二种球晶结构在 178°C 开始失去双折射现象。Gregorio 等^[39]研究 PVDF 的结晶行为, 结果发现, 在 155°C 以上 PVDF 在光学显微镜中呈现环形、非环形以及两者的混合晶型。通过红外证实环形晶型为 α 晶型, 是 PVDF 在低于 155°C 温度结晶形成, 而非环形晶型为 γ 晶型, 随着温度的升高, γ 晶型的含量增加, 即高温导致 α 晶型向 γ 晶型的转变。DSC 发现 γ 晶型的熔点高于 α 晶型, 可以证实 γ 晶型是高温下由 α 晶型转变而来。

4 PVDF 其它晶体结构

由于 PVDF 结晶受温度以及时间影响, 还受不同结晶环境(溶液, 压力等)的影响, PVDF 呈现出许多晶体结构, 除了常见的 α 、 β 、 γ 晶型, 在特定的环境下, 还可能产生其它晶型。对非极性的 α 型 PVDF 进行强磁场处理, 得到极性的 δ 晶型^[41], 这种转变伴随着分子链构型的物理旋转^[42]。Lovinger^[39] 探讨 PVDF 在 NaCl 表面进行附生结晶, 推断存在类似 γ 晶型的相反极性的 ϵ 晶型存在, Lovinger^[43] 为证实 ϵ 晶型的存在, 将 PVDF 在磁场下进行磁化, 在 160~180 °C 的高温下对 PVDF 进行退火处理, 发现 ϵ 晶型。

5 PVDF 晶体结构多样性在相分离制备微孔膜中的运用

PVDF 的化学稳定性良好, 室温下不受酸、碱等强氧化剂和卤素腐蚀。由于其上述优点, PVDF 微滤膜以其疏水性已成功地应用于油水分离、废水处理、工业气体过滤等场合。制备 PVDF 微孔膜有浸没沉淀法和热致相分离法, 前者需要给 PVDF 在较低温度下选择合适的溶剂, 后者需要在高温下选择合适的稀释剂, 不管是溶剂还是稀释剂, 它们与 PVDF 相溶影响 PVDF 的结晶结构, 影响最终微孔膜的微孔结构以及聚合物的结晶形态。二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和磷酸三乙酯(TEP)是浸没沉淀法制备 PVDF 合适的溶剂, 以 DMF 为溶剂, 微孔膜主要存在 β 晶型, 同时含有少量的 γ 晶型, 膜表面有许多球状聚集体, 膜横断面上层存在较大的指状微孔, 下层为规整的蜂窝状微孔结构。以 NMP 为溶剂, 微孔膜主要存在 α 和 γ 晶型, 膜表面和横断面存在大而不规则的空洞。以 TEP 为溶剂, 微孔膜主要存在 α 和 β 晶型, 相对 DMF 和 NMP 形成更加规整的微孔结构^[44]。以热致相分离法制备 PVDF 微孔膜时, 由于 PVDF 较强的结晶趋势, 容易形成含有球晶的微孔结构, 球晶间形成较大的空洞^[45]。作者选择 DMP 为 PVDF 的稀释剂, 通过热致相分离法制备 PVDF 微孔膜, 微孔膜主要是 α 晶型, 微孔膜中存在大量的球晶, 球晶上有许多微孔, 球晶间存在大量空洞^[46], 这种球晶形态并不是微孔膜的理想结构, 由于不同溶剂和稀释剂与 PVDF 相互作用在一定条件下产生不同的晶体结构, 所以可以通过选择不同的溶剂和稀释剂来改变 PVDF 的结晶结构, 从而改变微孔膜的结构和聚合物的结晶形态, 以达到理想的微孔膜结构。由于不同晶型的 PVDF 材料所显示的性能不同, 也可以通过改变 PVDF 结晶结构改变膜材料的性能。

6 结论

PVDF 主要的晶体结构有 α 、 β 、 γ 三种晶型, 三种晶型的产生受温度、压力、热处理方式的影响, 其中 β 晶型由于显示明显的焦电性和压电性, 近十年来收到很大的关注。由于 PVDF 晶体结构的多样性, 已经广泛运用于绝缘体、半导体、导体以及快离子导电膜, 同时通过选择不同的溶剂和稀释剂控制 PVDF 的结晶结构, 从而控制微孔膜的结构和聚合物的结晶形态, 改变微孔膜材料的性能, 所以对 PVDF 不同晶体结构的控制是拓宽 PVDF 运用的关键所在。

参考文献:

- [1] Bachmann M A, Lando J B. *Macromolecules*, 1981, 24: 40~46.
- [2] Nakanishi H, Hasegawa M, Sasada Y. *J Polym Sci, Macromol Rev*, 1972, 10: 1537~1553.
- [3] Tazaki M, Wada R, Okabe M, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 1517~1524.
- [4] Okuda K, Yoshida T, Sugita M, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Lett*, 1967, 5: 465~468.
- [5] 何曼钧, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(第二版)^[10], 上海: 复旦大学出版社, 1990, 84~89.
- [6] Gregorio R J, Cestari M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1994, 32: 859~870.
- [7] Pawel S. *Eur Polym J*, 1999, 35: 1581~1590.
- [8] Alizadeh A, Richardson L, Xu J, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 6221~6235.
- [9] Marand H, Alizadeh A, Farmer R, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 3392~3403.
- [10] Neidhöfer M, Beaume F, Ihsob L, et al. *Polym*, 2004, 45: 1679~1688.
- [11] Marega C, Marigo A. *Eur Polym J*, 2003, 39: 1713~1720.

- [12] Famer B L, Hopfinger A J, Lando J B. J Appl Phys. 1972, 43: 4293~4303.
- [13] Lovinge J, Davis D D, Cais R E, et al. Polym, 1986, 28: 617~626.
- [14] Lando J B, Olf H G, Peterlin A. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4: 941.
- [15] Lovinge J, in Development in Crystalline Polymer-1, Bassett D C, Ed, Applied Science, London, 1982, Chap. 5.
- [16] Matsushige K, Nagata K, Imada S, et al. Polym, 21: 1391~1397.
- [17] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学^[M], 第六章, 北京: 科学出版社, 2001, 155~182.
- [18] Lovinge J. Polym, 1981, 22: 412~413.
- [19] Matsushige K, Takemura T. J Polym Sci, Polym Phys Edit, 1978, 16: 921~934.
- [20] Takeshi H, Masamichi H, Hiroji O. Polym, 1996, 37: 85~91.
- [21] Tajitsu Y, Ogura H, Chiba A, et al. Jap J Appl Phys, Part 1: Regular Papers & Short Notes, 1987, 26: 554~560.
- [22] Yagi T, Tatemoto M, Sako J. Polym J, 1980, 12: 209~223.
- [23] Tashiro K, Takano K K, Masamichi K, et al. Polym, 1983, 24: 199.
- [24] Takase Y, Scheinbeim J I, Newman B A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1989, 27: 2347~2359.
- [25] Nokamara K, Sawai D, Watanabe Y, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41: 1701~1712.
- [26] McGrath J C, Ward I M. Polym, 1980, 21: 855~857.
- [27] Matsushige K, Nagata K, Imada S, et al. Polym, 1980, 21: 1391~1397.
- [28] Masayuki N, Koh N, Hiroki U, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 2549~2556.
- [29] Makamura K, Nagai M, Karamoto T, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 1371~1380.
- [30] Daniel M, Esterly B J, Love. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 42: 91~97.
- [31] Hasegawa R, Takahashi Y, Chatani Y, et al. Polym J, 1972, 3: 600.
- [32] Bartenev G M, Remizova A A, Kuleshov I V, et al. Vysokomol Soedin, 1975, 9: 2063.
- [33] Weinhold S, Litt M H, Lando J B. J Polym Sci Polym Lett Edit, 1979, 17: 585~589.
- [34] Lovinge J, Keith H D. Macromolecules, 1979, 12: 919~924.
- [35] Weinhold S, Litt M H, Lando J B. Macromolecules, 1980, 13: 1178~1183.
- [36] Lovinge J. Macromolecules, 1981, 14: 322~325.
- [37] Lovinge J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1980, 18: 793~809.
- [38] Prest W M, Luca D J. J Appl Phys, 1978, 49: 5042~5047.
- [39] Gregorio R, Capitao R C. J Mater Sci, 2000, 35: 299~306.
- [40] Prest W M, Luca D J. J Appl Phys, 1975, 46: 4136~4143.
- [41] Naegele D, Yoon D Y, Broadhurst M G. Macromolecules, 1978, 11: 1297~1298.
- [42] Davis G T, McKinney J E, Broadhurst M G, et al. J Appl Phys, 1978, 49: 4998~5002.
- [43] Lovinge J. Macromolecules, 1982, 15: 40~44.
- [44] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G, et al. J Membr Sci, 2002, 210: 315~329.
- [45] Lloyd D R, Kinzer, Kevin E. J Membr Sci, 1990, 52: 239~261.
- [46] Gu M H, Zhang J, Wang X L, et al. Desalination, 2006, 192: 160~167.

Crystal Structure of Poly(vinylidene fluoride)

GU Ming-hao¹, ZHANG Jun^{1*}, WANG Xiao-lin²

(1 College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2 Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Three main crystal phases of poly(vinylidene fluoride): α , β and γ phases were reviewed in this paper. The article focused on the effects of different conditions on PVDF crystal phases and the transition in three crystal phases. The other crystal phases were also introduced. It is necessary to develop the application of PVDF materials by its' crystal polymorphism.

Key words: Poly(vinylidene fluoride); Crystal phase; α phase; β phase; γ phase