

文章编号: 0258-7025(2010)04-1122-05

激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究

刘 莹 蒋毅坚

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 采用 248 nm KrF 准分子激光辐照方法, 制备具有高导电活性的聚偏氟乙烯(PVDF)材料, 激光辐照后的 PVDF 表面的电导率发生永久性变化。通过 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析表明, 光化学反应仅发生在样品表面, 激光光子使表面微结构发生突变, 产生 HF 气体, 获得了高稳定性及高均匀性的导电层。通过对不同激光能量密度下得到的不同表面电导率的实验结果进行分析计算, 得到准分子激光使其表面改性的能量密度范围为 44~112 mJ/cm², 改性后的表面电导率比其中性态($10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)上升 9~12 个数量级, 最高达到 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。实验中发现了导电层形成过程, 并对其表面导电活性机理进行了初步探讨。

关键词 激光技术; 导电聚合物; 辐照效应; 光化学; 电导率

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103704.1122

Preparation of High-Grade Electrical Conductivity on Polyvinylidene Fluoride Films by KrF Excimer Laser Irradiation

Liu Ying Jiang Yijian

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The generation of permanent high-grade conducting layer on the surface of polyvinylidene fluoride (PVDF) was induced by 248 nm KrF excimer laser irradiation. The results of XPS and FTIR spectra indicated that the photochemical reaction was occurred on the surface of samples and the microstructure was changed by laser light to generate HF gas, then resulted in high-stability and high-uniformity conducting layer on the surfaces. After analyzing and calculating the relationship between laser processing parameters and surface conductivity, the laser energy density of 44~112 mJ/cm² was determined. The conductivity of the changed surfaces was increased to 12 orders of magnitude which reached to $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Based on the discovery of conducting layer, the mechanism of electrical conduction on PVDF surface was discussed.

Key words laser technique; conducting polymer; irradiation; photochemistry; conductivity

1 引 言

自 2000 年 H. Shirakawa 等^[1]科学家因在导电聚合物领域取得的杰出研究成果获得诺贝尔奖以来, 对该领域的研究迅速受到广泛关注。导电聚合物概念的提出打破了聚合物只是绝缘体的传统观念, 类金属导电性的聚合物材料是未来各个产业新的生长点, 拥有巨大的应用前景。在此期间, 以化学方法制备的掺杂型导电聚合物迅速发展, 先后开发出了聚噻吩、聚吡咯、聚对苯、聚苯胺等典型的共轭

性导电聚合物^[2~5]。早在 1991 年, 就出现了以激光技术为主的制备工艺, 如美国 Rice 大学科学家^[6]采用 248 nm 的 KrF 脉冲激光辐照聚酰亚胺(Kapton, PI)或聚苯并咪唑(PBI), 使它们的电导率提高了 15 个数量级, 达到 $1 \sim 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 1993 年 R. Srinivasan 等^[7]改用连续的紫外氩离子激光辐照聚酰亚胺, 将电导率提高到 $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 1999 年 W. K. Roth 等^[8]用激光辐照改良后的聚乙烯, 使其电导率发生永久性变化, 电导率在 $10^{-5} \sim$

收稿日期: 2009-05-25; 收到修改稿日期: 2009-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(10974009)资助项目。

作者简介: 刘 莹(1981—), 女, 博士研究生, 主要从事激光辐照聚合物效应的研究。E-mail: risiying@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光制备新材料、激光光散射等方面的研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

$200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间, 迁移率测量值为 $0.01 \sim 8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 2002 年 Z. Kocsis 等^[9] 在采用 KrF 激光诱导聚酰亚胺薄膜导电层过程中, 将银粒添加到导电层中, 有效地提高了导电效果; 2006 年 Ji Yaling 等^[10,11] 采用 KrF 准分子激光成功地制备出导电聚偏氟乙烯 (PVDF) 材料, 使其表面电导率增加了 9 个数量级, 达到 $1.0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。激光辐照技术可以在保持原材料基本物理化学性质的基础上, 赋予其表面更多的高性能和高功能^[12~15]。本文在原有的研究基础上, 优化制备工艺, 实现了高导电 PVDF 的制备, 观察到导电层形成过程并对其微观机理进行了探讨。

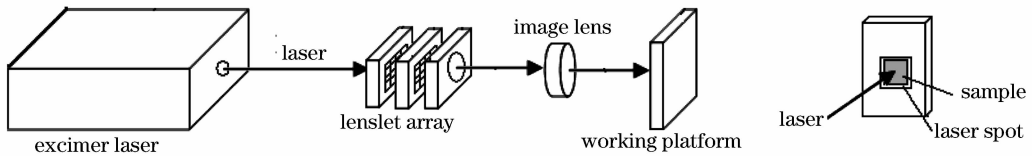


图 1 激光辐照实验装置图

Fig. 1 Schematic of excimer laser irradiation system

在激光输出能量为 200 mJ, 重复频率为 4 Hz 条件下, 准分子激光通过均束系统和物镜后, 使其在工作台上形成的光斑面积不大于样品面积。采用功率计测量每次实验在工作台位置激光的实际输出能量。通过调节激光器输出能量和光斑大小, 控制样品表面的能量密度。SB100A/1 四探针导体/半导体电阻率测量仪对经辐照改性后的 PVDF 进行表面电导率 σ 的测量, $\sigma = 45.32 \times (V/I)$, 其中 I 为流经薄膜的电流即输出电流, V 为电流流过薄膜样品时产生的电压。

3 结果和讨论

3.1 X 射线光电子能谱分析

图 2 是 PVDF 辐照前后的 X 射线光电子能谱 (XPS) 图。从谱线 (1) 看出未经 KrF 准分子激光辐照的 C1s 的 XPS 结果为: C1s 由 4 种峰组成, 但实际上 PVDF 的 C1s 主要由 2 个强度等同的主峰组成, 分别代表 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 单元中 $^{\text{a}}\text{C}$ 和 $^{\text{b}}\text{C}$ 两种碳原子结构, 它们对应的结合能分别为 286.42 和 290.84 eV。F1s 仅有一个单峰, 它的结合能为 687.87 eV^[16,17]。由于在 PVDF 中 $-\text{CF}_2-$ 对 $^{\text{b}}\text{C}$ 有较强的吸引力使 $^{\text{b}}\text{C}$ 的结合能变大。PVDF 在空气气氛下, 经 KrF 准分子激光辐照后观察到明显的变化。由谱线 (2) 可知, 辐照后, C1s 由 5 个峰 a~e 组成, 它们对应的结合能分别为 284.80, 290.91,

2 实验部分

2.1 实验材料

PVDF 薄膜是从锦州科信电子材料有限公司购得的。薄膜的厚度为 $500 \mu\text{m}$, 大小为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 。实验前, 采用超声波清洗干净。

2.2 导电聚偏氟乙烯的制备

实验采用德国 Lambda Physik 公司制造的 LPX305iF 型准分子激光器进行辐照实验, 其主要性能指标为: 激发光波长为 248 nm, 脉宽为 20 ns, 最大脉冲能量为 1.2 J, 平均输出功率为 60 W, 重复频率为 1~50 Hz。实验装置如图 1 所示。所有样品在进行辐照前均经过超声波清洗处理。

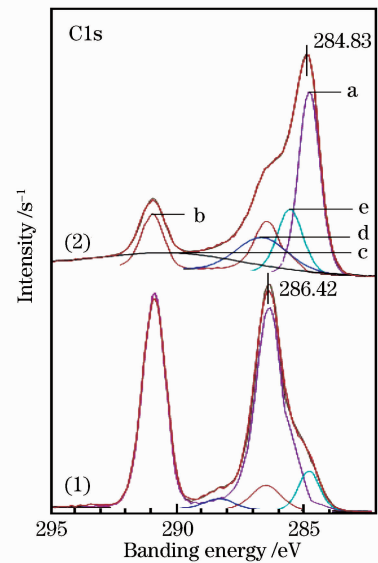


图 2 辐照前后 C1s 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS result of the C1s before and after laser irradiation

290.08, 286.66 和 285.55 eV, 其所占比例依次减少。在谱线上表现为 3 个主峰, 其一是 b 和 c 相互叠加而成, 其二是 b, d 和 e 相叠而成, 其三是 a, d 和 e 相叠而成。其中具有较高结合能的 CF_2 峰明显变小。根据 C, F 和 O 的峰面积和半峰全宽得到的 C 与 F, O 峰高之比如表 1 所示。C1s 与 F1s 的相对峰高比由 0.4 增至 1.0, C1s 与 O1s 的相对峰高比从起始的 12.4 降至 8.0。这表明材料在 KrF 准分子激

光作用后, $-\text{CF}_2-$ 结构中的 C—F 化学键发生断裂, 根据表 1 中 C, F 的原子含量变化, CH_2-CF_2 分子中发生了脱去 HF 的过程, 此时薄膜外观为棕色, 存在 $\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF} \rightarrow \text{C}$ 过程。材料表面的原有结构已

表 1 碳氟峰高比及原子含量(原子数分数)

Table 1 Peak height ratio and atomic content of C, F (atom fraction)

	C / %	F / %	O / %	C/F	C/O	C/F	Chemical formula
Before laser irradiation	53.62	43.54	2.84	0.40	12.4	1.23	$(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n$
After laser irradiation	75.59	19.53	4.72	1.00	8.00	3.87	$(\text{C}-\text{C}-\text{CF})_m-(\text{CF}=\text{CH})_n$

3.2 全反射傅里叶变换红外光谱分析

图 3 是 PVDF 膜辐照前后的全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)图。图 3(a) 为 PVDF 在激光辐照前的光谱图, 其中 1400 cm^{-1} 处的吸收带属于 CH_2 变形振动, 1278 cm^{-1} (对称振动峰) 和 1183 cm^{-1} (不对称振动峰) 处的吸收带属于 CF_2 的伸缩振动, 1071 cm^{-1} 为聚合物结晶相振动峰, 879 , 841 , 741 和 602 cm^{-1} 处属于无定形相的吸收特征峰^[18]。

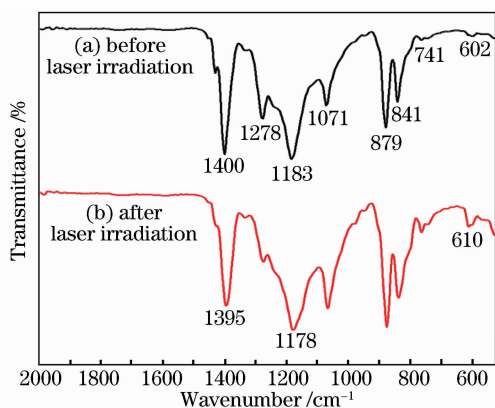


图 3 辐照前后 PVDF 膜红外光谱图

Fig. 3 ATR-FTIR spectrum of the PVDF before and after laser irradiation

将图 3(a) 和 (b) 相比, 在 $650\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内各个吸收峰无明显变化, 这表明 PVDF 的骨架结构基本保持不变, 激光辐照没有破坏样品材料的整体性, PVDF 脱 HF 的反应仅在表层上完成。另外, 根据 H. Kise 等^[19] 的研究, C=C 和 C≡C 的伸缩振动峰在 $1500\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 但图 3(b) 中未

破坏, 出现多种碳原子结构, 其中以结合能为 284.80 eV 的 C 原子为主。另外, 由于样品在制备过程中暴露于空气中, O 峰峰高变强, 此过程必然存在光氧化反应。

出现新的强峰, 表明 PVDF 表面产生的电活性不以共轭结构为主导。

3.3 PVDF 导电性能

图 4 是 PVDF 表面导电层形成过程图。准分子激光设定能量 300 mJ 及重复频率 4 Hz 。光斑面积为 $1.28\text{ cm} \times 1.28\text{ cm} = 1.64\text{ cm}^2$, 样品表面实际能量为 151 mJ , 能量密度为 92 mJ/cm^2 。当脉冲个数为 150 时, 材料表面出现以活性中心为中心(图 4 中的 B 区域)的导电区域(图 4 中的 A 区域), 该区域呈暗灰色, 且制备过程中作用材料的表面颜色出现明显变化。随着脉冲个数的增加, 导电区域在原有的区域基础上不断向四周扩张, 活性中心颜色不断加深直至黑色。图 4 中相邻两幅图之间相差 50 个脉冲。其中对图 4(e) 图导电区域和活性中心区域的电流导通性进行对比发现, 前者的导电活性远大于后者。当脉冲个数为 700 时, 活性中心区域首先出现不导通现象, 并且这种现象逐渐向周围蔓延, 材料的表面颜色加深, 最后失去导电活性。

图 5 是能量密度分别为 92 和 112 mJ/cm^2 条件下, 其表面电导率与激光脉冲个数的关系图。两者相比较, 能量密度为 112 mJ/cm^2 时, 导电区域出现较早, 为 50 个脉冲, 电导率数量级均达到 10^{-4} , σ 最大值为 $8.64 \times 10^{-4}\text{ }\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($E = 92\text{ mJ/cm}^2$, $N = 400$); 能量密度为 112 mJ/cm^2 , 500 个脉冲时, 表面电导率出现一次升高的突变, 这时材料表面为均匀黑色; 脉冲个数为 600, 能量密度为 112 mJ/cm^2 的条件下, 材料表面首先出现变形, 失去电活性; 从产生导电区域到失活, 两者脉冲总数基本相同为

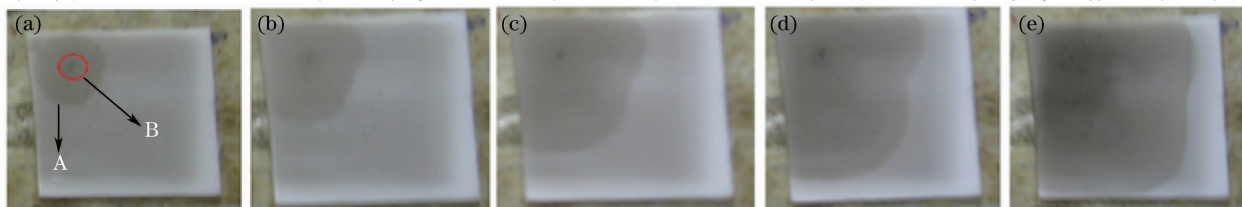


图 4 导电区域形成过程。A 为导电区域, B 为活性中心

Fig. 4 Scheme of fabrication process of the conducting layer on PVDF. A is the conducting layer, B is the active centre

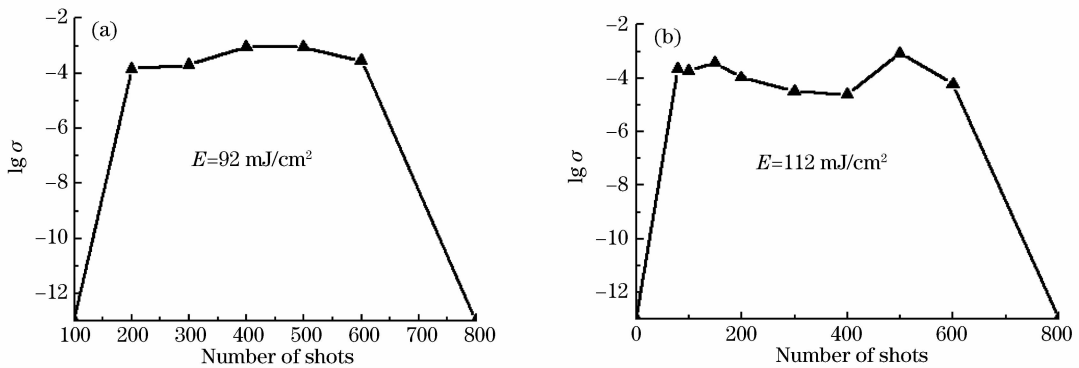


图5 表面电导率与激光脉冲个数的关系

Fig. 5 Conductivity as a function of the number of KrF excimer laser shots

550个。表2为不同激光能量密度下材料的表面电导率。另外,从表2可以看出,随着能量密度的下降,出现导电区域的脉冲总数趋于增大,失活的脉冲总数也趋于增大,其中,电导率的最大值出现在能量密度为 44 mJ/cm^2 条件下,为 $4.2 \times 10^{-1} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过以上数据总结为:从理论上,制备具有导电活性表面的PVDF材料,没有激光能量阈值下限;一定能量密度下,当脉冲个数累加到一定数量级后必定引起材料表面的改性,制备出具有导电活性的导电层。但在实际应用方面,能量密度越低,则能量损失越大,制备消耗越大。另外能量密度也不可以过高,实验发现当能量密度大于 112 mJ/cm^2 时,极易使表面炭化变形失去应用价值。因此,本实验确定了准分子激光制备导电活性PVDF材料的能量阈值为 $112 \sim 44 \text{ mJ/cm}^2$;最佳工艺参数为:能量设定 300 mJ ,重复频率 4 Hz ,脉冲个数为 400 ,能量密度为 92 mJ/cm^2 。

表2 不同激光能量密度下材料的表面电导率

Table 2 Conductivity of surfaces with different laser energy densities

$E / (\text{mJ/cm}^2)$	$\sigma / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
112	3.74×10^{-4}
98	1.83×10^{-3}
92	8.64×10^{-4}
62	1.20×10^{-1}
44	4.20×10^{-1}

3.4 导电机理分析

KrF准分子激光的光子能量约为 5.01 eV ,PVDF中各共价键键能分别为:C—C的键能约为 1.4 eV ,C—H的键能约为 4.3 eV ,C—F的键能约为 5.04 eV 。其中C—F键的稳定性高于C—H键。因此,在一定的激光能量密度下,当每单位时间单位体积内吸收的光子数(Π)超过阈值流量(Π_t)时,聚

合表面开始发生断键分解。准分子激光诱导PVDF表面具有导电活性的过程主要分为3步:第一步,激光光子首先攻击C—H键,使其化学键发生断裂,产生激发单线态的H。H自由基很容易沿聚合物链运动,直到它被其他自由基或杂质捕获而停止。H自由基数量的不断增加为后续反应提高条件,宏观上出现导电区域的扩展。第二步,通过分子内能传递的方式使C—F键断裂,随后F自由基发生夺H反应生成HF气体,从聚合物本体中逸出。HF气体的逸出是使表面呈现暗灰色的主要原因。第三步,由于大分子C链自由基的运动受到限制,不能发生扩散,主链上存在大量的C活性中心和各C链自由基与自己周围的C自由基反应构成C链网状结构,这两种结构的存在是PVDF具有导电活性的主要原因。

4 结 论

在保持基体材料物理性能不变的情况下,KrF准分子激光光子使PVDF表面发生脱HF反应,在其表面产生导电活性层。由于C1s结合能CF峰的降低,F和H减少,HF气体逸出产生导电区域,导电区域以C为活性中心,在PVDF表面形成C链网状结构。通过控制材料表面的激光能量密度,使其表面导电率最高可上升12个数量级,达 $10^{-1} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该方法使制备具有自掺杂或不掺杂能力的导电聚合物材料成为可能。

参 考 文 献

- 1 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDeramid *et al.*. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ [J]. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, **16**:578~580
- 2 Liang Dan, Han Feifei, Wang Hongmin *et al.*. Conducting mechanism of polyphenylacetylene doped by bromine vapor [J].

- Acta Chimica Sinica*, 2009, **67**(7):581~586
梁 旦, 韩菲菲, 王红敏 等. 溴蒸气掺杂聚苯乙烯的导电机理 [J]. *化学学报*, 2009, **67**(7):581~586
- 3 Zeng Weiqiang, Yao Jianke, He Hongbo *et al.*. Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12):2031~2035
曾维强, 姚建可, 贺洪波 等. 基底温度对直流磁控溅射 ITO 透明导电薄膜性能的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(12):2031~2035
- 4 B. C. Kim, G. M. Spinks, G. G. Wallace *et al.*. Electroformation of conduction polymers in a hydrogel support matrix [J]. *Polym.*, 2000, **41**(5):1783~1790
- 5 Yijian Jiang, Ruyan Guo, A. S. Bhalla. Growth and dielectric properties of Ta₂O₅ single crystals grown by laser heated pedestal growth technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1710~1712
蒋毅坚, Ruyan Guo, A. S. Bhalla. Ta₂O₅ 单晶激光法生长及其介电性质研究 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(11):1710~1712
- 6 M. Schumann, R. Sauerbrey, M. C. Smayling *et al.*. Permanent increase of the electrical conductivity of polymers induced by ultraviolet laser radiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(5):428~430
- 7 R. Srinivasan, R. R. Hall, D. C. Allbee. Generation of electrically conducting features in polyimide (Kapton™) films with continuous wave, ultraviolet laser radiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(24):3382~3383
- 8 W. K. Roth, V. I. Krinichnyi, M. Schrodner *et al.*. Electronic properties of laser modified poly (bis-alkylthioacetylene) [J]. *Synthetic Metals*, 1999, **101**(1-3):832~833
- 9 Z. Kocsis, B. Hopp, I. Mudra *et al.*. Conductivity modification of silver salt-filled polyimide film by pulsed KrF laser [J]. *J. Electronic Materials*, 2002, **31**(4):239~243
- 10 Ji Yaling, Jiang Yijian. Increasing the electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride) by KrF excimer laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22):221103
- 11 Y. L. Ji, J. Liu, Y. J. Jiang *et al.*. Analysis of Ramam and infrared spectra of poly (vinylidene fluoride) irradiated by KrF excimer laser [J]. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, **70**(2):297~300
- 12 G. G. Wallace. Conductive Polymer [M]. Wu Shikang Transl. Beijing: Science Press, 2007
G. G. Wallace. 导电活性聚合物 [M]. 吴世康 译. 北京: 科学出版社, 2007
- 13 Ding Haifeng, Huang Meizhen, Tong Yaxing *et al.*. Research on opto-thermal response of human skin irradiating by CW and pulsed laser based on FEM simulation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10):1983~1988
丁海峰, 黄梅珍, 童雅星 等. 激光辐照下皮肤组织光热响应有限元分析 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(10):1983~1988
- 14 X. Gu, C. A. Michaels, D. Nguyen *et al.*. Surface and interfacial properties of PVDF/Acrylic copolymer blends before and after UV exposure [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(14):5158~5168
- 15 Ji Lingfei, Jiang Yijian. Laser modification of physical properties of functional materials [J]. *Laser Journal*, 2002, **23**(3):1~4
季凌飞, 蒋毅坚. 激光辐照改变功能材料物理性质 [J]. *激光杂志*, 2002, **23**(3):1~4
- 16 G. J. Ross, M. P. Hill, P. Morrissey *et al.*. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment 1. the degradation mechanism [J]. *Polym.*, 2000, **41**(5):1685~1696
- 17 Shichao Zhang, Juan Shen, Xinpine Qiu *et al.*. ESR and birational spectroscopy study on poly (vinylidene fluororide) membranes with alkaline treatment [J]. *J. Power Source*, 2006, **153**(2):234~238
- 18 Yun Peng, Peiyi Wu. A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process [J]. *Polym.*, 2004, **45**(15):5295~5299
- 19 H. Kise, H. Ogata. Phase-transfer catalysis in dehydrofluorination of poly (vinylidene fluoride) by aqueous sodium-hydroxide solutions [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, **21**(12):3443~3451