

聚偏氟乙烯共混体系的压电性及其分子运动*

——聚偏氟乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯共混体系

曾白飞** 吴报铤 沈寿彭 吴林生

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘 要

本文研究了 PVDF-PMMA 共混体系的压电性及其分子运动。其松弛转变过程与 PVDF-P(VDF-HFE) 及 PVDF-P(VDF-TFE) 共混体系相似, 压电性低于 PVDF-P(VDF-TFE) 共混体系。当 PMMA 含量为 3% 时, 其压电性与 PVDF 的接近, 而其退极化温度却高于 PVDF 以及上述二个含氟共混体系的薄膜, 随着 PMMA 的增加, 其压电性也随之减弱, 这是由于非晶相中偶极子浓度降低之故。

关键词 压电性、分子运动、共混物、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯

PVDF 压电薄膜在七十年代已进行了许多基础研究, 目前已具有实用价值。^[1-3] 特别是 PVDF-PMMA 共混体系的热力学性能与组成之间的关系已有许多研究^[4-10]。但是 PVDF-PMMA 共混体系的压电松弛, 介电松弛及力学松弛谱均未见详细报道。为了阐明共混体系中第二组分对压电薄膜性能的影响以及进一步探索新的压电材料, 本文系统地研究了 PVDF-PMMA 共混体系的压电性及分子运动。

实 验

PVDF 由上海有机氟材料研究所提供, 以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂, 通过乳液聚合合成。PMMA 是本实验室以 BPO 为引发剂采用本体聚合合成。

将一定比例(重量百分比)的 PVDF 及 PMMA 溶于一定量的 DMA 中, 置于 60℃ 左右的烘箱中加热, 至原料完全溶解, 过滤, 将滤液浇铸在磨光平板玻璃上, 移置于烘箱中缓慢升温至 170℃ (纯 PVDF 膜升温至 180℃), 保温 1 小时, 自然冷却, 便可得到流涎膜。制备的流涎膜中, PMMA 的重量百分含量分别为 0%, 3%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25%。

将流涎膜夹入拉伸机中 (IS-500 型拉力机, 日本岛津) 加热至 120℃ 后, 拉伸至原长

* 1985 年 8 月 12 日收到; 1988 年 3 月修改完毕。

** 现在福建省泉州华侨大学工作。

的 4 倍左右,升温至 145℃,定型 $\frac{1}{2}$ 小时,得到厚度为 25~35 μm 的拉伸薄膜。红外光谱和 X 射线衍射测定结果表明,拉伸膜主要为 β 晶型。

拉伸薄膜在烘箱中极化,极化温度 T_p 为 80℃,极化电场 E_p 为 800kV/cm,极化时间 t_p 为 20min。在保持电场下,将样品冷却至室温。除去电场后,取出极化薄膜。依次用甲苯和乙醇洗净,在膜的两面,真空蒸发上铝电极。

TSC (热释电流谱)的测试在热释电流仪(本实验室自制)上进行。采用接触电极法,铝电极面积为 0.38cm²。

拉伸膜的熔点在 CDR-1 型差动热分析仪(上海化工学院和上海天平仪器厂生产)上测定,DTA 量程: $\pm 100\mu\text{v}$, 氮气气氛,升温速率: 10℃/min。

PMMA 分子量在 Water's 高压液相色谱仪(日本制造)上进行测试。四氢呋喃作为载液。

PVDF 的分子量采用粘度法测试,按 $[\eta] = 2.01 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.675}$ 式计算。

极化薄膜的(复数压电应变常数)(d_{31}^*),复数介电常数(ϵ^*)和复数弹性模量(C^*)的温度谱在动态压电分析仪(东洋精机)上测试。样品宽 10mm,长 22mm,测试 d_{31}^* , C^* , ϵ^* 时的电极面积为 0.4cm²。测定温度为 -120~140℃,频率为 10Hz。低于 -20℃ 时是自然升温;在 -20~20℃ 时为 1℃/min;高于 20℃ 时为 2℃/min。

力学内耗 ($\tan \delta$) 在日本 DDV-II-C Rheovibron 粘弹谱仪上进行测定,加热速率为 2℃/min,测试频率为 10Hz。

PVDF-PMMA 共混样品的 T_2 (自旋-自旋松弛时间)曲线在 SXP₁-100 脉冲谱仪上进行测定。测试频率: 90MHz, ¹H 核。

结果与讨论

图 1 是 PVDF-PMMA 共混体系的动态模量 C^* 的温度谱。与 Lovinger^[4] 曾报道的 PVDF 的松弛行为相似,共混体系在室温以上有两个转变, C' 值随温度升高而下降,在 -40℃ 附近, C' 值下降速率最大。 C'' 曲线在 -85℃ 处出现肩峰, -44℃ 附近出现较强的松弛峰, 30~110℃ 温度区间内出现的 α 峰是不对称的,可能是由于几个松弛峰交叠而成。

图 2 是 PVDF-PMMA 共混体系的介电常数 ϵ^* 的温度谱。其中,共混样品的 ϵ'' 曲线在 -40℃ 左右出现强的松弛峰,而高温区的峰则由于样品出现离子电导,未能观察到。在 -40℃ 附近, ϵ' 及 ϵ'' 值均随 PMMA 含量的增加而依次下降,并且都小于纯 PVDF 膜的值。 ϵ' 和 ϵ'' 值下降的原因是由于 PMMA 的加入,降低了非晶相中 PVDF 偶极子的浓度。

图 3 是 PVDF-PMMA 共混体系的压电应变常数 d_{31}^* 的温度谱。当 PMMA 的含量为 3% 时, d_{31}^* 在 115℃ 附近出现最大值,高于这个温度时, d_{31}^* 值即开始衰减。 d_{31}^* 在 40~120℃ 之间的峰形不对称。含 PMMA-3%, PMMA-7% 时的 d_{31}^* 值与 PVDF 较为接近,但当 PMMA 含量大于 10% 时,则 d_{31}^* 值随 PMMA 含量增加而下降。为了确定 C' 及 d_{31}^* 在室温以上呈现的不对称峰的归属,我们研究了 PVDF, PVDF 共混薄膜的热释

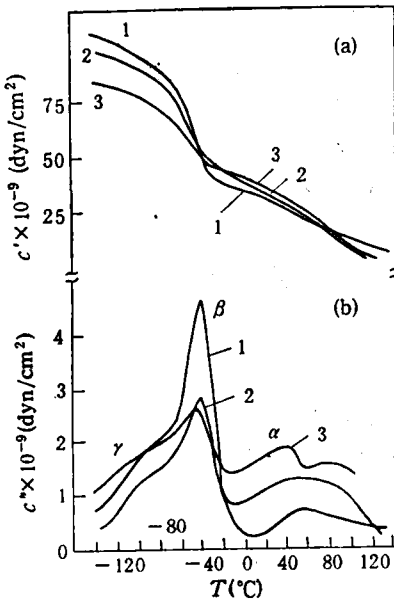


图1 PVDF-PMMA 共混体系极化薄膜的动态模量 C' (a) 和损耗模量 C'' (b) 的温度谱

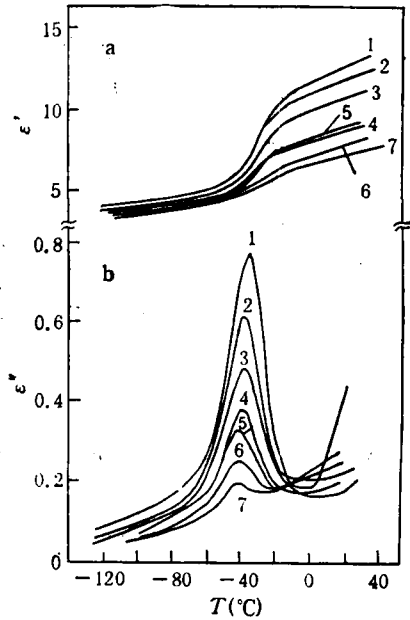


图2 PVDF-PMMA 共混体系极化薄膜的介电常数 ϵ' (a) 和介电损耗因子 ϵ'' (b) 的温度谱

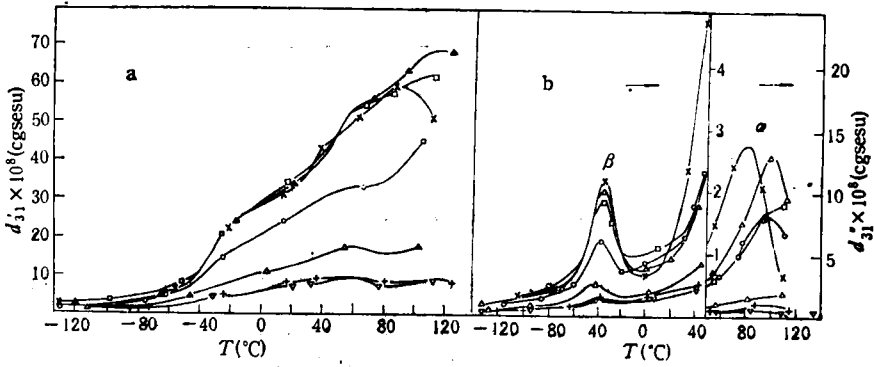


图3 PVDF-PMMA 共混体系极化薄膜的压电应变常数 d_{31}' (a) 和 d_{31}'' (b) 的温度谱

电流 (TSC) 谱(见图 4)。

从图 4 可以看出, PVDF-PMMA 共混薄膜的 TSC 曲线在室温以上出现三个电流峰, 分别位于 42°C , 56°C , 120°C 附近, 而 PVDF 的 TSC 曲线在室温以上只有两个峰, 分别位于 42°C 和 110°C 附近。PVDF 和 PVDF-PMMA 共混薄膜在高温区出现的电流峰可能与晶区偶极子取向有^[11]。我们称它为 α_2 峰。根据 PMMA 的介电谱, 共混薄膜在 56°C 附近的电流峰很可能是由共混体系中 PMMA 的极性酯基的转动引起的^[11], 可称为 γ 峰。这里的结果较一般报道稍高, 可能是由于样品来源的不同。至于 42°C 附近的电流峰, 起因于晶区表面折叠链处缺陷所捕获的空间电荷(称为 ρ 峰)。看来 PVDF 的 C'' 曲线上的不对称 α 峰是由晶区表面折叠链分子运动引起的 α_1 峰(与 ρ 峰相应)和晶区内偶极取向时的 α_2 峰交叠而成。而 PVDF-PMMA 体系在 $30\sim 110^{\circ}\text{C}$ 区间的宽广的 α 松弛

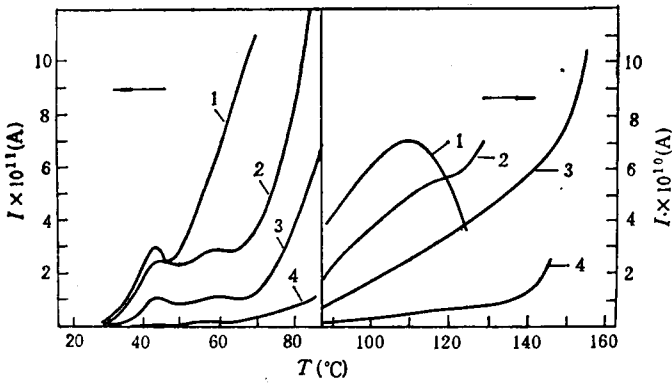
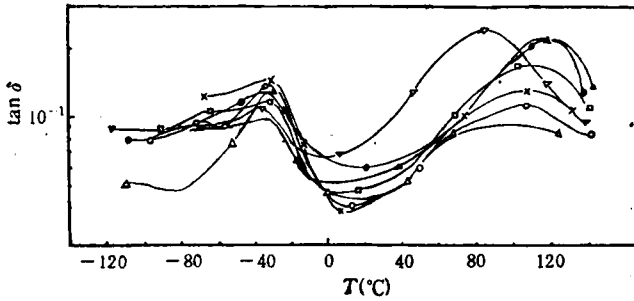


图4 PVDF-PMMA 共混薄膜的 TSC 谱

1. PVDF 2. PVDF-PMMA (97:3) 3. PVDF-PMMA (90:10) 4. PVDF-PMMA (80:20)

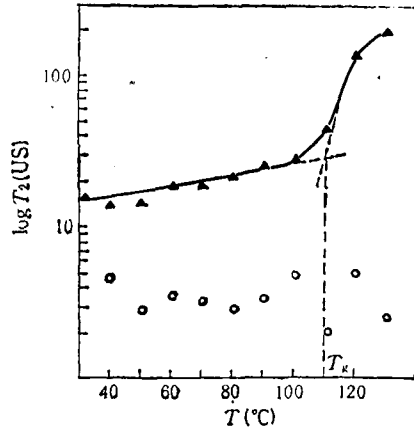
图5 PVDF-PMMA 共混样品的 $\tan \delta$ 温度谱(自动记录)

拉伸: Δ PMMA-3%; \circ PMMA-7%; \times PMMA-10%; \square PMMA-15%;
 \bullet PMMA-20%; \blacktriangle PMMA-25%; ∇ PMMA-10% 未拉伸

峰是 α_1 峰, γ' 峰, α_2 峰, β' 峰的重叠。实验结果显示共混体系中 PVDF 和 PMMA 的玻璃化转变温度都未改变,这可表明该体系是相分离体系。随着 PMMA 含量的增加, β 峰值下降, α 峰值增大;在低于 -20°C 时, C' 值随 PMMA 含量增加而下降,在高于 -20°C 时,却随 PMMA 含量增加而增大。 β 松弛峰则往低温方向移动。看来, PMMA 高聚物的加入可使非晶相中 PVDF 链段的运动变得较为容易。

从上面的讨论可见,样品的模量越小,介电常数越大,其压电效应也大。但随着 PMMA 含量的增加,介电常数的增值 ($\Delta\epsilon'$) 和模量的增值 ($\Delta\epsilon''$) 均减小,所以 d_{31} 的增量 (Δd_{31}) 也随 PMMA 的含量增加而减小。在 β 松弛区间,压电值约增加两倍多。可以认为:压电高聚物除 β 型极性晶体的偶极子对压电性有贡献外,取向非晶相中的偶极子对压电性也有一定的贡献。由实验结果可见,在 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 间, d_{31} 出现最大值,此后, d_{31} 迅速衰减。有趣的是 PVDF-PMMA 样品 d_{31} 出现最大值的温度高于 PVDF 的,这说明 PMMA 的加入,有利于提高样品的退极化温度。在 TSC 谱图中, PVDF-PMMA 共混样品的 α_2 峰值也高于 PVDF。

Nishi 等认为 PVDF 与 PMMA 的共混体系是相容的^[4-6], Hirata 则认为二者在

图6 PMMA-7% 拉伸薄膜的 T_2 曲线谱▲ T_2' ; ○ T_2'' ; $f = 90\text{MHz}$ $^1\text{H-NMR}$ 表1 共混样品 T_m 与组成的关系

组成	PVDF	PMMA-3%	PMMA-7%	PMMA-10%	PMMA-15%	PMMA-20%	PMMA-25%
T_m (°C)	169	168	168	166	166	167	166

一定的比例下才能相容^[9]。由图5可见,在我们所研究的组成范围内,不论是拉伸还是未拉伸的样品都存在着两个 T_g 。看来,这时 PVDF-PMMA 共混体系也不是一个相容的体系。

图6是 PMMA-7% 样品的 T_2 曲线,由 T_2 曲线可见 PMMA 的 T_g 仍近于 108°C 。故脉冲 NMR 的研究也证实 PVDF-PMMA 是不相容的体系。

表1列出了共混样品 T_m 与组成的关系,PMMA 的加入使 T_m 略有下降。Morra 和 Stein^[10] 曾认为 T_m 的下降是由于体系中生成了小而不完全的球晶所致。经用粘度法和 GPC 法分别测定了 PVDF 的 $\bar{M}_w = 6.09 \times 10^5$; PMMA 的 $\bar{M}_w = 1.62 \times 10^5$ 。看来,我们所用的聚合分子量均较大。一般聚合度越高,混合熵也越小,越不利于形成相容体系。至于制备样品的温度及所用的 DMA 溶剂是否对相分离有影响,尚待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 吴报铁,《物理》,1983, 150.
- [2] 吴报铁译,“压电高聚物”(论文集译丛)上海科技文献出版社,1980, P. 209.
- [3] 沈寿彭等,《高分子通讯》,1984(4), 241.
- [4] Lovinger, A., J., “Developments in Crystalline Polymer”, V. 1, Ed. Bossett, D., C., London, Applied Science, 1982, 195.
- [5] Lee, H., Salomon, R., E., Labes, M., M., *Macromolecules*, 1978, 11, 171.
- [6] Paul, D., R., Barlow, J., W., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 1980, C18, 109.
- [7] Bernstein, R., E., Cruz, C., T., Panl, D., R., Barlow, J., W., *Macromolecules*, 1977, 10, 681.
- [8] Roerdink, E., Challa, G., *Polymer*, 1980, 21, 509.
- [9] Hirata, Y., Kotaka, T., *Polymer, J.*, 1981, 13, 273.

[10] Morra, B., S., Stein, R., S., *J. Polym. Sci.-Polym. Phys.*, Ed., 1982, 20, 2261.

PIEZOELECTRICITY AND MOLECULAR MOTION OF POLY (VINYLIDENE-FLUORIDE) BLENDS

I. PVDF-PMMA Blends

ZENG Baifei, WU Baozhu, SHEN Shoupeng and WU Linsheng

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

This paper reports the piezoelectricity and molecular motion of PVDF-PMMA blends. The relaxation spectrum of the blends is very similar to that of PVDF-P (VDF-HFE) and PVDF-P (VDF-TFE), but the piezoelectricity of which are weaker than that of PVDF-P (VDF-TFE). When the content of PMMA in the blend is equal to 3%, its piezoelectricity is nearly the same as PVDF, but the temperature of depolarization is higher than that of PVDF, PVDF (VDF-HFE) and PVDF (VDF-TFE). The piezoelectricity of PVDF-PMMA blends decrease with increase of the content of PMMA in the blends, owing to the lower concentration of the dipoles in the noncrystalline phase.

Key words Piezoelectricity, Molecular motion, blend, PVDF, PMMA