

偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物介电松弛的结晶度效应*

张兴元

古川猛夫

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026) (理化学研究所 日本 351-01)

摘 要 用改进的介电松弛谱仪(精度 2%)测定了 VDF/TrFE(73/27、65/35、52/48 mol%) 共聚物溶液成膜、液氮淬火、熔融慢冷和热处理试样在 $-120-130^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{-2}-10^4\text{Hz}$ 范围的复数介电常数。介电松弛研究结果显示低结晶度的淬火试样较高结晶度的熔融慢冷和热处理试样的 T_g 高。结晶度上升,居里点处的介电常数增大。室温以下的介电频率谱分别由代表非晶区分子运动的 β 松弛(低频部)和局域运动的 γ 松弛(高频部)叠合而成。随结晶度提高, β 松弛峰减小, γ 松弛峰增大;非晶松弛强度减弱。晶区松弛强度增强。

关键词 偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物,介电松弛,结晶度效应

自偏氟乙烯/三氟乙烯(VDF/TrFE)共聚物的铁电性质被发现以来,围绕其铁电-顺电相变进行了许多有关介电松弛的研究,但主要集中于结晶区域^[1-5]。由于纯非晶试样难以制备,用于铁电相变研究的试样结晶度又较高,低温下非晶区域的介电松弛被结晶区域掩盖,加之仪器精度的限制,所以长期以来,对 VDF/TrFE 共聚物的非晶介电松弛认识很少,以致用介电松弛方法难以确定其玻璃化转变温度 T_g 。对于非晶区低温低频下的介电松弛,直到近期才被发现^[6]。

本研究在改进介电松弛测试系统、提高精度的前提下,用四种方法制得了不同结晶度的试样,研究了结晶程度对 VDF/TrFE 铁电共聚物的居里点、介电常数、晶区和非晶区介电松弛性质的影响。

1 仪器和样品制备

1.1 介电松弛测试系统

为满足低温低频下的测试需要,对已经商品化的粘弹、压电、介电联用谱仪^[7]的控温、样品池以及计算机软件部分进行了改进,使介电测试精度从 1% 提高到 2%。测试系统的原理为:从石英振荡器得到的具有一定频率一定相位的正弦波电压,经过分频、混频后加到试样上。电压和电荷响应由同样的时钟控制,经电荷放大器后同时被调制成脉冲信号,并通过多路混频器和 A/D 转换器储存于计算机中。依靠 Fourier 变换技术,并用同样的时钟控制波的合成和脉冲调制,得到复数性质的数值,通过打印机或绘图仪输出。

1.2 试样制备

原始 VDF/TrFE 系列共聚物的粉末试样(摩尔百分含量分别为 52/48、65/35、73/27)为日本 Daikin 工业公司产品。分别用四种方法制成不同结晶度的试样:

* 1992-07-06 收稿

溶液成膜 (as-cast): 用甲乙酮制成浓度为 5% 的溶液, 室温下控制溶剂蒸发速度, 制得厚度约 $30\mu\text{m}$ 的透明膜试样;

热处理 (annealed): 将溶液成膜试样在 140°C 真空热处理 2 小时;

液氮淬火 (quenched): 将溶液成膜试样在 180°C 充分熔融后迅速于液氮中淬火;

熔融慢冷 (slowly-cooled): 从充分熔融状态以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢冷却至室温。

用 Cauchy 函数对试样的宽角 X 射线衍射图拟合, 将衍射峰分为结晶 (C) 和非晶 (N) 部分, 求得结晶度 $X_c = C/(C+N)^{[8]}$ 。得到的淬火试样 X_c 为 20%, 溶液成膜的为 30%, 熔融慢冷和热处理的通常达 70—80%。

试样经双面真空镀金作电极 (电极面积 $23 \times 12\text{mm}^2$), 在上述测试系统测得 -120 — 130°C 、 10^{-2} — 10^4Hz 范围的复数介电常数 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ 。

2 结果和讨论

实验测定了经四种不同方式处理的共聚物试样在单一频率下的介电温度谱和在不同温度下的介电频率谱。图 1 为 VDF(65)/TrFE(35) 在 0 — 130°C 的升温过程介电温度谱。除 VDF(65)/TrFE(35) 的慢冷试样在升温过程的介电常数出现两个峰值外, 其它共聚物的谱图形状类似。图中在 60 — 130°C 范围内 ϵ' 极大值处对应的温度即为铁电-顺电相转变温度 (居里点 T_c)。与降温过程的谱图比较可见升温过程的 T_c 为 95°C , 降温的则在 65°C 左右; 对于 VDF(73)/TrFE(27) 试样, 升温过程的 T_c 在 125°C , 降温的则为 75°C ; 而 VDF(52)/TrFE(48) 升温的 T_c 为 70°C , 降温的则在 58°C 。升温的 T_c 比降温的要

高得多, 表现出典型的铁电热滞后效应。从不同摩尔含量的 VDF/TrFE 共聚物来看, 升温过程的 T_c 随 VDF 含量增大明显升高。这是因为 VDF 含量为 50—80% 时, 结晶形成的铁电相为全反式 β 相 (I 型)。升温时 (铁电相 $\rightarrow$ 顺电相), 由于铁电热滞后, 使得随 VDF 含量增加 T_c 迅速增大。降温时 (顺电相 $\rightarrow$ 铁电相), 热滞后效应不明显, 故降温的 T_c 相差不大。

T_c 不仅和升、降温过程有关, 而且和结晶程度还有关系。由图 1 可见, 对于升温过程, 结晶度较高的试样 (2)、(4) 的 T_c 比结晶度较低的试样 (3) 小 10°C 。这说明结晶度低的试样 T_c 反而高。Oka 等也曾

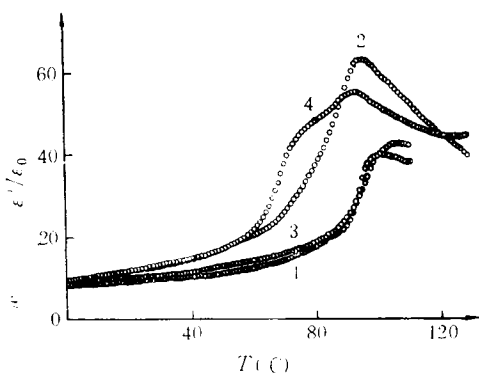


Fig. 1 Temperature dependence of ϵ for VDF(65)/TrFE(35) copolymer at heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ and 104Hz

(1) as-cast; (2) annealed; (3) quenched; (4) slowly-cooled

用 DTA 和 TSC 技术观察到对于较高 VDF 含量的共聚物, 淬火试样较慢冷试样的 T_c 要高^[9], 并认为淬火试样为低温成核, 生成有序的铁电相, 而慢冷试样为高温成核, 生成无序的铁电相。因此当温度升高发生由铁电到顺电相转变时, 具有有序铁电相的淬火试样的 T_c 就比慢冷试样的高。此外, 溶液成膜试样 (1) 和热处理试样 (2) 的 T_c 大致相同, 这是因为两者都具有典型的片晶结构^[10]。

铁电相变区的介电常数和晶区松弛有关。图 1 说明四种不同热处理方式的试样由于结晶程度不同, 所以介电常数亦有差别。在居里点, 高结晶度(2)、(4)试样的介电常数(约 60)比低结晶度(1)、(3)试样的(约 40)大得多。反之, 从 T_c 处 ϵ' 的大小可相对比较结晶程度的大小。

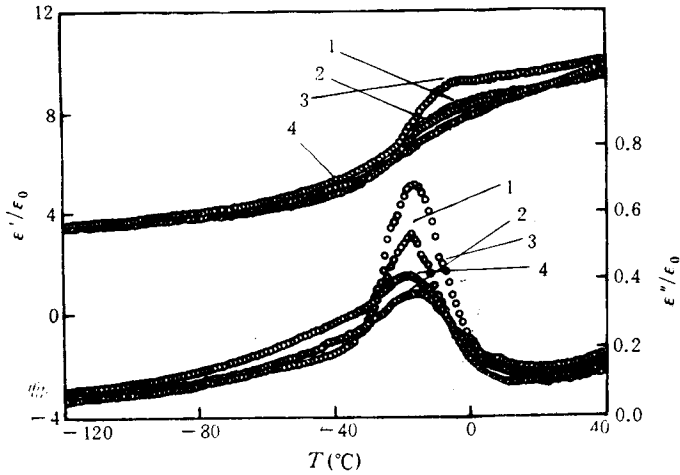


Fig. 2 Temperature dependence of ϵ' and ϵ'' for VDF(73)/TrFE(27) copolymer at heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ and 10^4Hz
(1) as-cast; (2) annealed; (3) quenched; (4) slowly-cooled

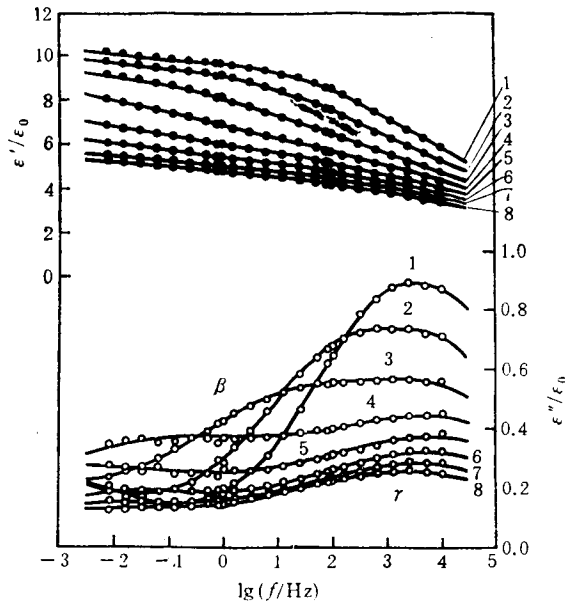


Fig. 3 Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' for quenched VDF(52)/TrFE(48) copolymer.

(1) -10°C ; (2) -15°C ; (3) -20°C ; (4) -25°C ; (5) -30°C ; (6) -35°C ; (7) -40°C ; (8) -45°C

VDF(65)/TrFE(35) 的试样(4), 升温时出现双峰; 降温时, 在居里点以下约 5°C 处也

出现一个凸起部分,这可能是因为从熔融态缓慢冷却形成铁电相时,产生了两种不同的结晶结构。

图 2 为 VDF(73)/TrFE(27) 室温以下的温度谱。在 -16°C , 四种不同结晶度的试样都出现一个较大的介电松弛峰。对于 VDF(52)/TrFE(48), 此峰出现在 -5°C , 而 VDF(65)/TrFE(35) 的则在 -10°C 。随 TrFE 含量的提高, 此峰向高温区移动。VDF/TrFE 铁电共聚物都有一个这样的介电松弛峰。此峰主要是由非晶区被冻结链段的微布朗运动所产生的松弛峰, 最高峰值处对应玻璃化转变温度^[6]。四种试样介电松弛峰的位置相同, 对应同一玻璃化温度, 不同的是峰的高度和宽度。结晶度最低的淬火试样的松弛峰高而尖锐。结晶度高的热处理和慢冷试样松弛峰则宽而低。这和代表晶区松弛运动的铁电相变区居里点处的介电常数相对应。松弛峰高而尖锐的(1)、(3)试样在 T_c 处的 ϵ'

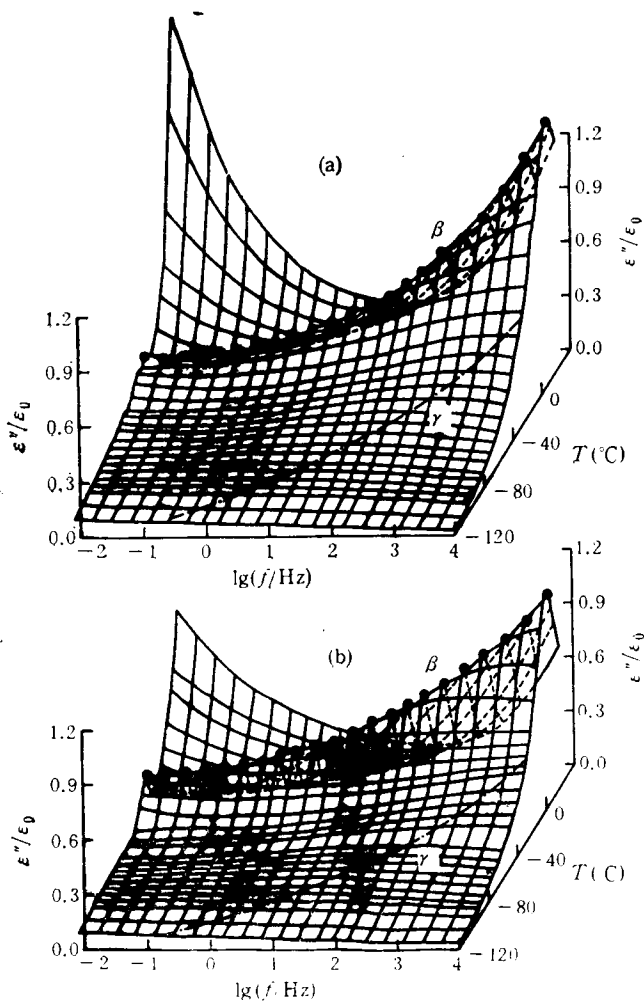


Fig. 4 Three-dimensional display of ϵ'' for frequency and temperature spectra of VDF(52)/TrFE(48) copolymer
(a) annealed; (b) quenched

都较小, 松弛峰低而宽的(2)、(4)试样在 T_c 处的 ϵ' 则较大。

在图 3 所示的 VDF(52)/TrFE(48) 的介电频率谱中, 低结晶度的淬火试样在高温高频处的松弛(晶区松弛)峰随温度降低, 在室温以下渐渐变宽, 并分为二个峰, 在 -25°C 时最为明显。其中高频部分的峰为晶区松弛(低温下实际上已转化为被冻结链段的局域松弛, γ 松弛), 低频部分的为非晶区松弛(β 松弛)。随温度降低, β 松弛峰迅速向低频移动, 而 γ 松弛峰则移动缓慢。对于高结晶度试样, 随温度降低从顺电相(高温高频处)移来的松弛峰单调地向低频移动, 表面上看一直是一个松弛峰的移动^[4]。这是因为高结晶度试样中非晶区含量较少, β 松弛峰较小且被晶区松弛峰掩盖。这也是多年来 VDF/TrFE 系列共聚物非晶松弛得不到确认的主要原因之一。

图 4 为 VDF(52)/TrFE(48) 热处理和淬火试样在 $-120\sim 40^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2}\sim 10^4\text{Hz}$ 范围的复数介电常数虚部的三维介电松弛谱(频率-温度- ϵ'' 谱)的比较图。图中“●”点示出的为非晶松弛峰的位置。此峰随温度降低迅速向低频移动。标出●处的周围区域(图中阴影部分)是对应于非晶松弛的区域, 即玻璃化转变区域。比较图 4(a)和(b)可见, 结晶度较低的淬火试样的非晶松弛区域比结晶度较高的热处理试样的尖锐。在 VDF/TrFE 系列共聚物的三维介电松弛谱图中, 都可明显见到这种现象。非晶松弛区域的尖锐程度从另一侧面反映了试样的结晶程度。

对于高结晶度的热处理试样, 图 4(a)中 $\epsilon''-\lg f$ 关系显示, 在 -10°C , 可见到的单一松弛峰出现在约 10^4Hz 。随温度降低, 此峰表面上仍缓慢地向低频方向移动。图中的点划线示出了此峰的变化趋势。随温度进一步降低, 峰的高度迅速减小, 峰也变得越来越宽。这一松弛峰即是从顺电相一直延续下来的, 代表晶区分子的松弛运动, 低温低频下转化为 γ 松弛运动。

从图 4(b) $\epsilon''-\lg f$ 关系中则可见到低结晶度的淬火试样从高频处随温度降低移来的单一松弛峰在 -20°C 以下明显地分为两个峰(图 3 已有所述)。高频处的峰随温度降低, 缓

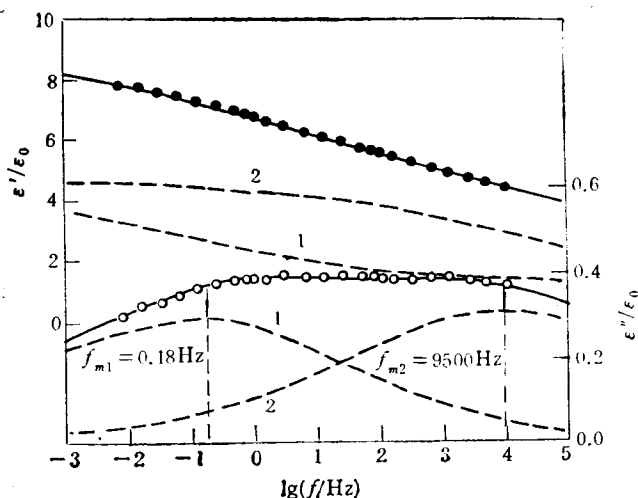


Fig. 5 Frequency dispersion composing of (1) low-frequency part and (2) high-frequency part for quenched VDF(65)/TrFE(35) copolymer at -25°C

慢向低频移动,类似于高结晶度的热处理试样,不过峰的高度比热处理试样的小。低频处的峰随温度降低,迅速向低频方向移动,在 -40°C 左右超出实验观察的最低频率范围。

从图 4 还可看出,由于 γ 松弛随频率升高向高温区移动速度与 β 松弛不一致,且频率越高, β 和 γ 松弛重叠得越多,这就导致温度谱中非晶松弛峰的高度和宽度随频率升高迅速增大的不符合时温等效原理的表面现象,成为引起非晶松弛难以确认的另一重要原因。

利用松弛时间分布的 cole-cole 经验公式^[11]

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^b} + \frac{\sigma}{(i\omega)^c} \quad (1)$$

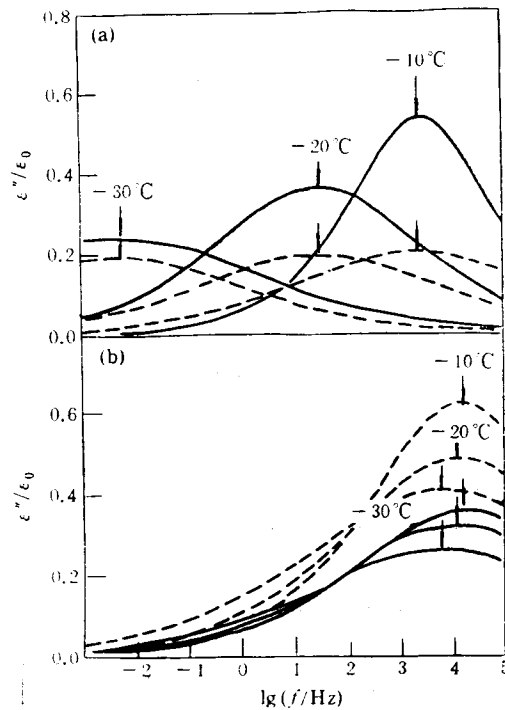


Fig. 6 Comparison of (a) low- and (b) high-frequency parts for dielectric frequency spectra (ε'') of quenched and annealed VDF(65)/TrFE(35) copolymer
—quenched; ----annealed

用计算机产生模拟松弛谱,对实测的频率谱进行分峰拟合可将低频部分的 β 和高频部分的 γ 松弛峰从介电频率谱中分离开并去除直流电导的影响。式中 $\varepsilon(\infty)$ 为瞬时介电常数, $\Delta\varepsilon$ 为松弛强度, τ 为松弛时间, σ 为电导率, ω 为角频率, b 、 c 分别为表示松弛时间和直流电导的参数。

图 5 为淬火 VDF(65)/TrFE(35) 的计算机分峰拟合图。改变参数 $\varepsilon(\infty)$ 、 $\Delta\varepsilon$ 、 τ 、 σ 、 b 、 c 值,使 β 和 γ 松弛峰叠合的模拟曲线和观察到的 ε' 、 ε'' 曲线重合,由此可得到不同温度下 β 、 γ 松弛的松弛时间 τ ,松弛强度 $\Delta\varepsilon$ 。

图 6 给出了不同温度下淬火和热处理试样 ε'' 的分峰结果按高频和低频部分分开来

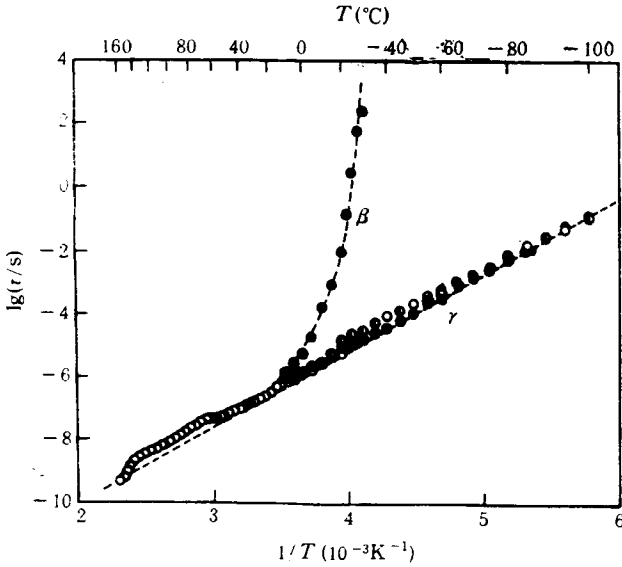


Fig. 7 Correlation of relaxation time with temperature for VDF(52)/TrFE(48) copolymers ● quenched; ○ slowly-cooled; ◐ annealed

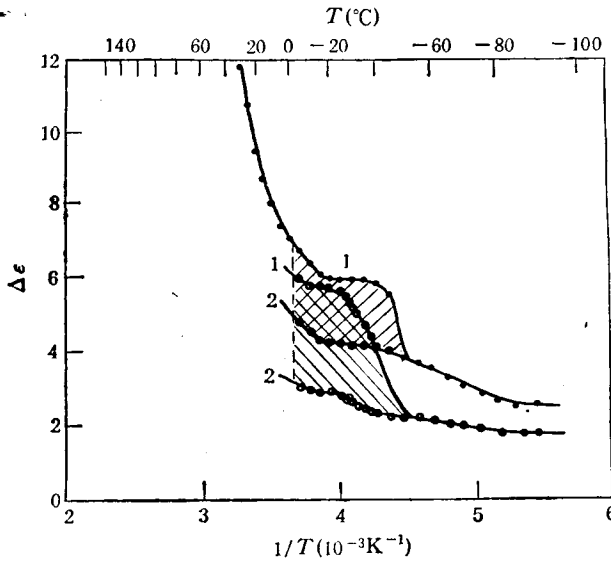


Fig. 8 Correlation of relaxation strength with temperature for quenched and annealed VDF(65)/TrFE(35) copolymers

(1) $\Delta\epsilon_\gamma + \Delta\epsilon_\beta$; (2) $\Delta\epsilon_\gamma$

●● quenched; ◐● annealed

的比较图。(a) 为低频即非晶松弛部分, (b) 为高频即晶区松弛部分。在(a)部, 淬火试样的非晶松弛峰比热处理试样的大得多, 但两者都以同样快的速率随温度降低向低频方向移动。在(b)部, 淬火试样比热处理试样的松弛峰要小得多, 两者都随温度降低缓慢向低频方向移动, 但松弛强度随温度变化较大。非晶松弛峰随温度降低迅速向低频移动表明, 非晶区被冻结分子链段的微布朗运动在 T_g 以下迅速被冻结, 松弛运动急剧减弱。从

顺电相向低频方向移动的晶区松弛峰一直缓慢移动下去,在所测试的温度和频率范围内未见此峰消失。这可认为是由产生晶区松弛的晶区中主链大幅度回转振动随着温度降低,分子链可运动部分的尺寸渐渐变小而转为局域松弛运动而产生的。

松弛时间(f_m 的倒数)的对数 $\lg \tau$ 与温度的关系如图 7 所示。图中还给出了室温以上从熔融态经顺电相到铁电相的数据。图 7 说明,晶区松弛和非晶区松弛运动在室温以上趋于一体,在室温以下分为 β 、 γ 松弛两部分。其中的 β 松弛符合 WLF 方程。 γ 松弛的 $\lg \tau$ 与 $1/T$ 成线性关系,属于 Arrhenius 型松弛。由 Arrhenius 关系式

$$\tau = \frac{1}{k_0} e^{\Delta H/kT} \quad (2)$$

计算得到对于 VDF/TrFE 共聚物,偶极松弛活化能 ΔH 为 57.7 kJ/mol。此值不随 VDF 含量改变而变化,与试样的结晶度关系也不大。式中 k_0 为常数, k 为 Boltzmann 常数。这说明处于此直线上的偶极松弛运动,不论温度高低都具有同样的偶极松弛活化能。因此可推论 VDF/TrFE 共聚物的晶区、非晶区以及局域松弛运动的基元过程是相同的。在室温以上,它们对于可观察的松弛运动的贡献是不可分离的。

由(1)式拟合得到的室温以下 VDF(65)/TrFE(35)的介电松弛强度 ($\Delta \epsilon$) 与温度(T) 的关系如图 8 所示。图中阴影部分分别为热处理和淬火试样的非晶松弛强度 ($\Delta \epsilon_\beta$)。

图 8 说明低结晶度的淬火试样的非晶松弛强度较大,高结晶度的热处理试样的晶区松弛强度 ($\Delta \epsilon_\gamma$) 较大。在 -40°C 附近,非晶松弛运动被冻结,总的松弛强度迅速降低。研究其它 VDF/TrFE 共聚物 $\Delta \epsilon-1/T$ 的关系发现晶区松弛强度随 VDF 含量增加而减小;非晶松弛强度与 VDF 含量关系不大。 -40°C 以下,非晶松弛被冻结,分子可运动的部分尺寸很小,晶区松弛(实际上已转化为局域松弛)强度也随温度降低而稍有减小。

参 考 文 献

- [1] Furukawa T, Johnson G E. *J Appl Phys*, 1981, **52**: 940
- [2] Ohuchi M, Chiba, A, Date M, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1983, **22**: 1267
- [3] Koizumi N, Haikawa N, Habuka H. *Ferroelectrics*, 1984, **57**: 99
- [4] Furukawa T, Ohuchi M, Chiba A, et al. *Macromolecules*, 1984, **17**: 1384
- [5] Samara G A. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1989, **27**: 39
- [6] 张兴元,古川猛夫,高分子学会予稿集(日本),1989,**38**: 3401
- [7] Furukawa T, Date M, Ishida K, et al. *Rev Sci Instrum*, 1986, **57**: 285
- [8] Tajitsu Y, Ogura H, Chiba A, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1987, **26**: 554
- [9] Oka Y, Murata Y, Koizumi N, *Polym J*, 1986, **18**: 417
- [10] Fernandez N V, Suzuki A, Chiba A. *Macromolecules*, 1987, **20**: 1806
- [11] Furukawa T, Date M, Nakajima K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1988, **27**: 200

EFFECT OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY ON DIELECTRIC RELAXATIONS OF VDF/TrFE COPOLYMERS

ZHANG Xingyuan

*(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology
of China, Hefei 230026)*

FURUKAWA Takeo

(The Institute of Physical and Chemical Research, 351-01, Japan)

Abstract The complex dielectric constants of as-cast, quenched, slowly-cooled and annealed copolymers of vinylidene fluoride with trifluoroethylene (VDF/TrFE) (73/27, 65/35, 52/48 mol%) are measured by an improved dielectric relaxation spectrometer in the range of $-120-130^{\circ}\text{C}$, $10^{-2}-10^4\text{Hz}$. The Curie point (T_c) of slowly-cooled and annealed samples is lower than that of quenched ones because of a disordered ferrophase in the former and an ordered one in the latter. The dielectric constant around T_c increases with the rise of crystallinity. The frequency spectra of copolymers below the room temperature consist of β -relaxation ascribed to the micro-Brownian motions of molecular segments in the noncrystalline regions and γ -relaxation designated as the local motions of small-scale segments. With increasing the crystallinity, β -relaxation peaks of low-frequency part diminish and γ -relaxation peaks of high-frequency part enlarge, the relaxation strength of noncrystalline decreases and that of crystalline increases.

Key words VDF/TrFE copolymers, Dielectric relaxation, Crystallinity effect